

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$) Y
 $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$



TRABAJO DE GRADO

CARLOS AUGUSTO ESTRADA RODRÍGUEZ

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

Facultad de Ciencias Básicas

Escuela de Posgrados en Ciencias

Maestría en Ciencias - Física

Tunja, 2017

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$) Y
 $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$

Carlos Augusto Estrada Rodríguez

Requisito para optar el título de Ms.C. en Ciencias-Física

Carlos Arturo Parra Vargas Ph.D.

Director

Jorge Luiz Pimentel Junior Ph.D.

Codirector

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

Facultad de Ciencias Básicas

Escuela de Posgrados en Ciencias

Maestría en Ciencias - Física

Tunja, 2017

RESUMEN

Se reportan las propiedades estructurales, magnéticas y de resistividad eléctrica de los sistemas; $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$) y $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ producidos por el método convencional de reacción en estado sólido. El análisis de difracción de rayos X, permitió inferir que los sistemas de la familia $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$), cristalizan en sistemas ortorrómbico de grupo espacial $C222_1$ (#20), mientras que para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$, la estructura corresponde a un sistema monoclinico de grupo espacial C_12/m_1 .

Los compuestos policristalinos $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ y $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$, presentaron comportamiento paramagnético de tipo Curie Weiss en el rango $5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, los momentos magnéticos efectivos tienen valores similares al momento magnético de iones tetravalentes Co^{4+} en estado de bajo espín (LS) con $S = 1/2$, mientras que el comportamiento eléctrico es de tipo aislante.

En los sistemas $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ y $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$, se observó transición magnética de un comportamiento paramagnético a un comportamiento antiferromagnético con temperaturas de transición $T_N \sim 33 \text{ K}$ y $T_N \sim 40 \text{ K}$ respectivamente, la contribución a la respuesta magnética del material proviene del momento magnético efectivo de iones divalentes Co^{2+} en estado de alto espín (HS). Finalmente, el comportamiento de la resistividad, permitió inferir que los sistemas; $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ y $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$, presentan transición metal aislante, algo interesante en el sistema no dopado, es que mostró doble transición metal aislante alta temperatura.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme llevar a cabo este trabajo de investigación.

A los profesores Carlos Arturo Parra Vargas y Jorge Luiz Pimentel Junior por su orientación, acompañamiento, apoyo y oportunidades brindadas de forma incondicional.

A la profesora Aura Janeth Barón por sus consejos y contribuciones.

Al laboratorio de Rayos X de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y laboratorio de Rayos X de la Universidad Nacional.

Al grupo de Física de Materiales por permitir la realización de las medidas de magnetización.

A mi esposa Adriana Patricia Mozo Villa e hijos por apoyarme en todo momento y ser mi gran fortaleza emocional

A mis padres por el apoyo incondicional

A mi familia por sus grandes consejos.

A mis amigos y compañeros por su colaboración.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCCIÓN..... | 8 |
| CAPITULO I. MARCO CONCEPTUAL..... | 9 |
| 1.1 Antecedentes..... | 9 |
| 1.2 Materiales de tipo perovskita..... | 11 |
| 1.3 Tipos de comportamiento magnético..... | 14 |
| CAPITULO II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES..... | 18 |
| 2.1 Reacción en estado sólido | 18 |
| 2.2 Difracción de rayos X (DRX) | 21 |
| 2.3 Refinamiento Rietveld | 22 |
| 2.4 Medidas de magnetización..... | 25 |
| 2.5 Medidas de resistividad eléctrica..... | 27 |
| CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 29 |
| 3.1 Análisis estructural | 29 |
| 3.2 Análisis de respuesta magnética..... | 34 |
| 3.3 Análisis de respuesta eléctrica..... | 40 |
| CONCLUSIONES..... | 43 |
| REFERENCIAS | 44 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Diagrama de fases del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ | 9 |
| Figura 2. Diagrama de fases del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ | 10 |
| Figura 3. Diagrama de fases del sistema Na_xCoO_3 en la región $0,25 < x < 0,75$ | 11 |
| Figura 4. Estructura cristalina de la perovskita original CaTiO_3 | 11 |
| Figura 5. Estructura cristalina de la perovskita ideal ABX_3 | 12 |
| Figura 6. Estructura tipo perovskita ideal ABO_3 | 12 |
| Figura 7. Estructura tipo perovskita doble..... | 13 |
| Figura 8. Distorsión ortorrómbica..... | 13 |
| Figura 9. Orientación de momentos magnéticos con y sin aplicación de campo magnético..... | 14 |
| Figura 10. Comportamiento tipo Curie Weiss..... | 15 |
| Figura 11. Alineación de los momentos magnéticos para un material ferromagnético..... | 16 |
| Figura 12. Esquema curva de histéresis de un material ferromagnético..... | 16 |
| Figura 13. Representación esquemática del alineamiento antiparalelo..... | 17 |
| Figura 14. Susceptibilidad magnética de un antiferromagnético..... | 17 |
| Figura 15. Curva de magnetización de un ferrimagnético..... | 18 |
| Figura 16. Difusión atómica entre dos partículas..... | 20 |
| Figura 17. Esquema general del proceso de reacción de estado sólido..... | 21 |
| Figura 18. Rampas de tratamientos térmicos..... | 22 |
| Figura 19. Reflexión de haz de rayos X..... | 23 |
| Figura 20. Esquema general del magnetómetro..... | 26 |
| Figura 21. Magnetómetro VERSALAB..... | 26 |
| Figura 22. Sistema interno del criostato..... | 27 |
| Figura 23. Técnica de cuatro puntas..... | 28 |
| Figura 24. Difractograma de rayos X de $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ | 30 |
| Figura 25. Refinamiento del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 31 |
| Figura 26. Refinamiento del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 31 |
| Figura 27. Refinamiento del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 31 |
| Figura 28. Refinamiento del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 31 |
| Figura 29. Micrografías SEM del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 33 |
| Figura 30. Micrografías SEM del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 34 |
| Figura 31. Micrografías SEM del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 34 |
| Figura 32. Micrografías SEM del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 34 |
| Figura 33. Curvas de magnetización del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 35 |
| Figura 34. Curvas de magnetización del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 35 |
| Figura 35. Curvas de magnetización del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 35 |
| Figura 36. Curvas de magnetización del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 35 |
| Figura 37. Curvas de susceptibilidad molar en modo ZFC del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 36 |
| Figura 38. Curvas de susceptibilidad molar en modo ZFC del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 36 |

| | |
|---|----|
| Figura 39. Curvas de susceptibilidad molar en modo ZFC del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 36 |
| Figura 40. Curvas de susceptibilidad molar en modo ZFC del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 36 |
| Figura 41. Curvas de susceptibilidad del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 38 |
| Figura 42. Curvas de susceptibilidad del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 38 |
| Figura 43. Curvas de susceptibilidad del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 38 |
| Figura 44. Curvas de susceptibilidad del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 38 |
| Figura 45. Curvas de susceptibilidad molar del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 39 |
| Figura 46. Curvas de susceptibilidad molar del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 39 |
| Figura 47. Curvas de susceptibilidad molar del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 39 |
| Figura 48. Curvas de susceptibilidad molar del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 39 |
| Figura 49. Curvas de magnetización Vs campo para el sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 40 |
| Figura 50. Curvas de magnetización Vs campo para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 40 |
| Figura 51. Curvas de magnetización Vs campo para el sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 40 |
| Figura 52. Curvas de magnetización Vs campo para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 40 |
| Figura 53. Resistividad en función de la temperatura para el sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 41 |
| Figura 54. Resistividad en función de la temperatura para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 41 |
| Figura 55. Resistividad en función de la temperatura para el sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 41 |
| Figura 56. Resistividad en función de la temperatura para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 41 |
| Figura 57. Resistividad a altas temperaturas con derivadas para el sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 42 |
| Figura 58. Resistividad a altas temperaturas con derivadas para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 42 |
| Figura 59. Resistividad a altas temperaturas con derivadas para el sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 42 |
| Figura 60. Resistividad a altas temperaturas con derivadas para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 42 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1 Pureza y cantidades de los óxidos precursores..... | 12 |
| Tabla 2 Dimensiones de las muestras estudiadas..... | 21 |
| Tabla 3 Parámetros de red, parámetros de ajuste del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 24 |
| Tabla 4 Parámetros de red, parámetros de ajuste del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 24 |
| Tabla 5 Parámetros de red, parámetros de ajuste del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 24 |
| Tabla 6 Parámetros de red, parámetros de ajuste del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 25 |
| Tabla 7 Porcentajes de las fases para $x = 0,25, 0,5$ y $0,75$ | 25 |

INTRODUCCIÓN

El estudio de materiales de tipo perovskita ha sido fundamental en el campo de la investigación y aplicaciones tecnológicas. Esto se debe en gran medida a la manifestación de interesantes propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas que resultan a partir de sustituciones parciales en los componentes estequiométricos. Estos materiales tipo perovskita fueron descubiertos en 1839 por el mineralogista prusiano Gustav Rose, y fueron llamados de esta manera por el mineralogista L. A. Perovskiy (1792-1856), su estructura primaria está basada en la forma particular en que cristaliza el mineral titanato de calcio $CaTiO_3$ con celda unitaria cubica [1]. En particular, los compuestos tipo cobaltato, con forma $RECoO_3$ (Donde RE puede ser cualquier elemento de Tierras raras) han sido de gran interés de estudio para los investigadores debido a una serie de comportamientos, tales como: transición de metal a aislante, cambios en el estado de spin, ordenamiento de carga y alta resistividad [2]. También llama la atención la familia de los óxidos metálicos de transición del sistema Na_xCoO_2 , el estudio de los diagramas de fase es rico y lleno de una variedad de estados fundamentales que revelan un particular comportamiento aislante [3] separado por dos distintos estados metálicos de baja y alta conducción electrónica en la región de concentración $0.25 < x < 0.75$. De esta manera, se provee de una amplia gama de posibilidades en las variaciones estequiométricas de los cobaltato, una de ellas es la familia $Na_{1-x}Ba_xCoO_3$ ($0.25 < x < 0.75$), dichos sistemas no han sido reportado hasta el momento y al igual que el sistema $Na_{0.5}CoO_3$ se convierten en excelentes candidatos para investigar sus propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas en el presente trabajo de investigación.

En el presente trabajo se reporta la producción de los sistemas: $Na_{1-x}Ba_xCoO_3$ ($0.25 < x < 0.75$) y $Na_{0.5}CoO_3$ utilizando el método de reacción en estado sólido. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) y análisis de refinamiento Rietveld, y microscopia electrónica de barrido (SEM), adicionalmente se obtuvo la respuesta magnética del material a través de las medidas de magnetización en función de la temperatura en el rango de 5 a 300 K para campos de 50 Oe, 100 Oe, 2 kOe, 5 kOe, 8 kOe, 15 kOe utilizando los modos ZFC-FC (zero field cooled-field cooled), y en función del campo magnético a 5 K, 15 K, 50 K y 100 K. La respuesta eléctrica se obtuvo a partir de las medidas de resistividad en función de la temperatura en el rango de 25 a 300 K utilizando la técnica en configuración de cuatro puntas. Como resultado de esta investigación se presentan los resultados experimentales de las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de los sistemas $Na_{1-x}Ba_xCoO_3$ ($0.25 < x < 0.75$) y $Na_{0.5}CoO_3$.

CAPITULO I

MARCO CONCEPTUAL

1.1 ANTECEDENTES

Los materiales de tipo cobaltitas fueron descubiertos en la década de los 50's. Sobre estos materiales, se han realizado estudios teóricos y experimentales con y sin la inserción de agentes dopantes para compuestos de la forma: LaCoO_3 [4] y $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{CoO}_3$ ($\text{R} = \text{Ba}, \text{Sr}$) [5, 6]. Esta familia de cobaltitas ha manifestado comportamientos interesantes; tales como: transición metal aislante, transición de estado de espín, alta resistividad y un inusual estado fundamental. Estas propiedades fueron reportadas por P. Mandal y colaboradores a través del diagrama de fases (Figura 1) de la familia $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ [5]. Se observó que la variación en la concentración del agente dopante proporciona una diversidad de propiedades magnéticas y eléctricas que pueden coexistir entre sí, un ejemplo de ello, es el comportamiento spin-glass, el cual puede coexistir con los estados aislante y paramagnético (Figura 1).

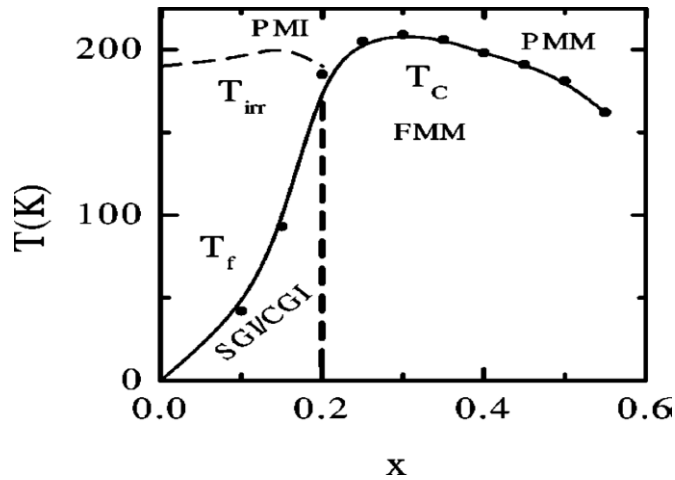


Figura 1. Diagrama de fases del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ [5]

También se observó un comportamiento metálico coexistente con los estados ferromagnético y paramagnético por encima de la transición metal aislante, donde en una parte de esta región ($x > 0.3$) la temperatura de transición disminuye a altas concentraciones de bario.

Por otro lado, un comportamiento similar también fue reportado a través del diagrama de fases (Figura 2) del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [6]. En este sistema se observó una transición metal aislante en una concentración ($x = 0.18$) similar a lo reportado en compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ y también se presentó una región donde coexiste el estado metálico con los comportamientos paramagnético y ferromagnético (Figura 2). Una de las diferencia entre estos sistemas se debe a la variación de la temperatura de transición (T_c) en la región de concentración $0.3 < x < 0.4$, sin embargo el comportamiento de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ es similar con lo reportado del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ [7].

Los sistemas no dopados también manifiestan interesantes propiedades magnéticas y eléctricas, dentro de los primeros trabajos de investigación se encuentra el sistema LaCoO_3 , sus peculiares propiedades magnéticas y eléctricas asociadas con la transición de espín han atraído la atención desde hace varios años.

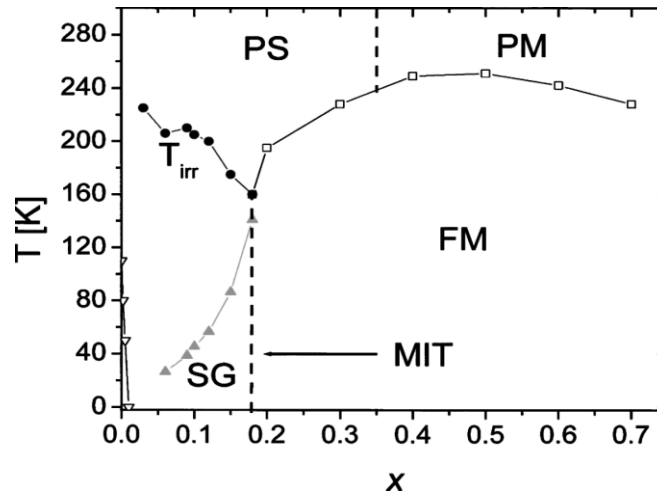


Figura 2. Diagrama de fases del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [6]

El LaCoO_3 , es sólo uno en la serie de cobaltatos con fórmula: ReCoO_3 ($\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Y}$), con una estructura cristalina de tipo romboédrica ($R3c$) y dos transiciones magneto-eléctrica que implican cambios en el estado de spin, una alrededor de 100 K y la segunda cerca de 500 K [8]. La transición a un orden antiferromagnético ($T < 100$ K) ha sido interpretada como un cambio de estado de bajo spin (LS) a spin intermedio (IS) inducido térmicamente por una ganancia en la entropía del sistema, mientras que la segunda es de spin intermedio [8] a una mezcla de los estados IS-HS que involucra la excitación térmica entre los iones existentes de cobalto. En general, en los otros sistemas de la serie ReCoO_3 se observó estructura ortorrómbica (P_{nma}) donde los iones trivalentes de cobalto Co^{3+} muestran transición de estado de espín bajo (LS; $S = 0$) a alto espín (HS; $S = 2$). Además, algo interesante en esta familia es que todos los elementos mostraron transición de metal - aislante [9]. En algunos estudios se hizo la inserción del átomo de selenio [10], los resultados revelaron una estructura ortorrómbica distorsionada (grupo espacial $Pnma$) con presencia de transición de un orden paramagnético a antiferromagnético ($T_N \approx 54$ K) y una contribución magnética de $5.32 \mu_B$, lo cual indica una diferencia notable con la familia de la serie anteriormente mencionada.

Otro tipo de cobaltitas es la familia Na_xCoO_2 , los resultados de las amplias investigaciones a través de los diagramas de fases mostraron interacciones electrónicas con el cambio en la concentración de Na, orden de carga y una estructura altamente anisotrópica. La Figura 3 muestra el diagrama de fases del material Na_xCoO_2 en la región de concentración $0.25 < x < 0.75$, para la concentración $x = 0.5$ se reportó una conducción eléctrica pobre debido a la aparición de un estado aislante con ordenamiento de carga separado por dos distintos estados magnéticos metálicos [3]; en la región de bajas concentraciones ($x < 0.5$), predomina el estado metálico paramagnético de alta conductividad eléctrica mientras que para altas concentraciones ($x > 0.5$), el comportamiento es

metálico de tipo Curie Weiss. Según los estudios experimentales, la variedad en las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema Na_xCoO_2 es probable que provenga del ordenamiento magnético y las interacciones involucradas en el estado de spin (LS, IS, HS), este tipo de interacciones son fuertemente ligadas con las transiciones de estado de metal a aislante.

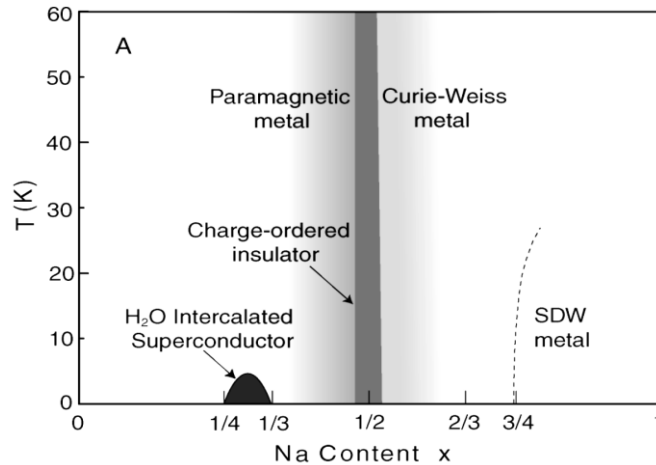


Figura 3. Diagrama de fases del sistema Na_xCoO_2 en la región $0.25 < x < 0.75$ [3]

1.2 Materiales de tipo Perovskita

Perovskitas es el nombre de un grupo de cristales que toman la misma estructura; por lo tanto son cerámicas que combinan elementos metálicos y no metálicos con disposición atómica de la perovskita original CaTiO_3 . En la estructura original, los iones Ca^{2+} y O^{2-} forman una celda unitaria FCC con los iones Ca^{2+} en las esquinas de la celda unitaria y los iones O^{2-} ubicados en los centros de las caras, el ion titanio ocupa el sitio intersticial octaédrico que está en el centro del cubo (Figura 4).

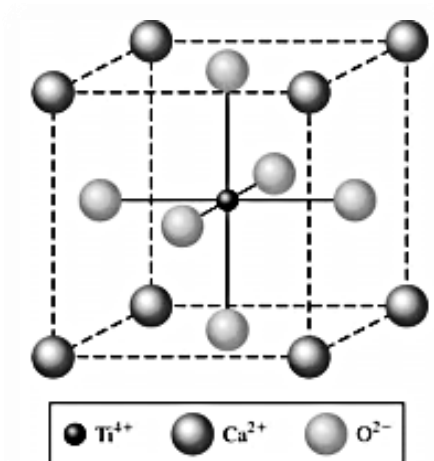


Figura 4. Estructura cristalina de la perovskita original CaTiO_3 [1]

Otros compuestos que tienen la estructura original, son sistemas como: SrTiO_3 , CaZrO_3 , SrZrO_3 , BaTiO_3 , estos son muy importantes para los materiales cerámicos porque presentan propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas relacionadas con las posiciones relativas que ocupan los cationes y aniones en función de la temperatura [11]. En general, las perovskitas son materiales sólidos presentes en la naturaleza como una familia de materiales cerámicos con propiedades variadas como los son: altas temperaturas de fusión, baja ductilidad y alta estabilidad.

En cuanto a la forma ideal, las perovskitas son descritas por la expresión generalizada ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y X son aniones no metálicos que por lo general es oxígeno (iones con carga negativa) [12]. El catión A se encuentra en el centro del cubo (ver Figura 5), los cationes B se ubican ocupando los ocho vértices, los aniones X ocupan los centros de las aristas y definen los vértices de un octaedro alrededor de los cationes B. Se han encontrado ocupando la posición de los cationes B alrededor de cincuenta elementos diferentes como: Bario, Ba, potasio, K, y diversos elementos familiares de las tierras raras.

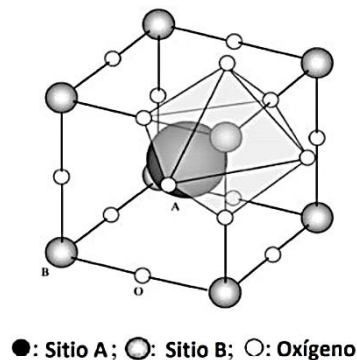


Figura 5. Estructura cristalina de una Perovskita ideal ABX_3

El catión A, anteriormente visto en el centro del cubo, se considera ahora rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos como lo muestra la Figura 6.

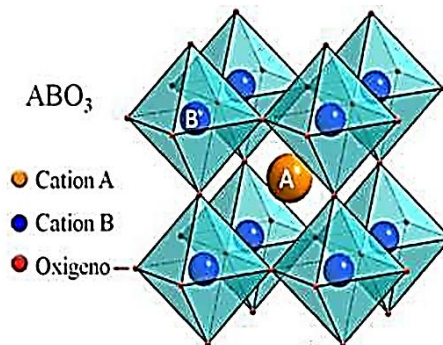


Figura 6. Estructura tipo Perovskita ideal ABO_3 [13]

En relación con la referencia básica, se puede obtener estructuras con variaciones en la forma ideal que son conocidas como no ideales, las más frecuentes son las perovskitas dobles (Figura 7) con fórmula $A_2BB'O_6$ o $AA'B_2O_6$, en estas estructuras los lugares A o B pueden ocuparse con dos o más tipos de cationes, Ca_2CaUO_6 [11] y $MgFeSi_2O_6$ son ejemplos de este tipo de estructuras. Para el primer ejemplo, los centros de los octaedros son ocupados por cationes de Calcio o por cationes de Uranio y los cationes B y B' se intercalan por toda la estructura.

En el segundo ejemplo, los cationes A y A' son los que se alteran por toda la estructura, en ocasiones la posición en B puede ser ocupada por dos elementos diferentes simultáneamente dando como consecuencia el ordenamiento entre los dos iones, esto genera las perovskitas de celdas múltiples.

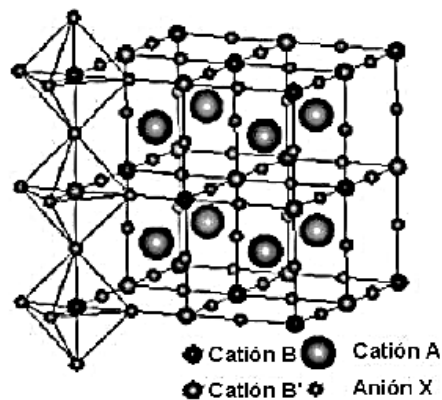


Figura 7. Estructura tipo Perovskita doble [11]

La estabilidad de la estructura depende del tamaño de los elementos A y B, y su condición electrónica en la posición B, cuando se hacen sustituciones parciales de los cationes A y B, el sistema cambia su simetría dando origen a otro tipo de estructura llamada compleja [14], si los cationes B se desplazan, se generan cristales eléctricamente polarizados, cuando el catión A es demasiado pequeño comparado con el catión B se presenta una distorsión ortorrómbica, los octaedros se inclinan y giran (Figura 8).



Figura 8. Distorsión ortorrómbica (Cambio de simetría estructural) [14]

Las consecuencias de este comportamiento son interesantes debido a que la estructura cambia alrededor de los cationes A reduciendo la simetría del sistema y alterando las propiedades ópticas, elásticas y eléctricas, entre otras.

1.3 Tipos de comportamiento magnético

Paramagnetismo.

En algunos materiales sólidos, cada átomo tiene un dipolo permanente debido a la cancelación incompleta de los momentos magnéticos de espín y de orbital. Sin la presencia de un campo magnético externo, las orientaciones de estos momentos magnéticos son aleatorias y cada pieza del material posee una magnetización macroscópica neta. Cuando se aplica un campo magnético una parte de los momentos comienzan a alinearse en dirección del campo magnético y se presenta el fenómeno de paramagnetismo [15].

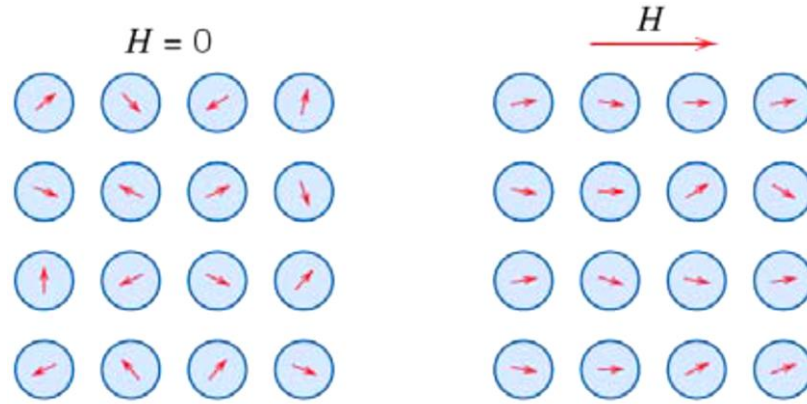


Figura 9. Orientación de momentos magnéticos con (derecha) y sin aplicación de campo magnético aplicado (izquierda), para un material paramagnético.

En materiales lineales, la susceptibilidad en el estado paramagnético está definida como; $\chi = \frac{M}{H}$, donde M es la magnetización y H el campo magnético. La susceptibilidad es positiva y cumple la ley de Curie dada por la expresión:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1)$$

donde C es la constante de Curie y T la temperatura en kelvin. La ecuación 1 se puede escribir en términos del magnetón de Bohr como:

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} \quad (2)$$

donde N es el número de átomos, g es el factor microscópico de Landé, J es el momento angular, k_B es la constante de Boltzmann y μ_B es el número efectivo de magnetones de Bohr [16]. De esta manera la constante de Curie, está dada por la expresión:

$$C = \frac{N \mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (3)$$

donde $\mu_{eff} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$ es el momento magnético efectivo. La ley de Curie se cumple para algunos materiales, sin embargo otros muestran un comportamiento diferente; obedecen a la ley de Curie Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (4)$$

En esta expresión, la temperatura de Curie-Weiss (θ) indica la fuerza de interacción entre los momentos magnéticos.

Para $\theta > 0$, se tiene interacción de tipo ferromagnética [17] y para $\theta < 0$ la interacción es de tipo antiferromagnética (ver Figura 10), en un material ferromagnético, el punto $\theta = T$ localiza la transición magnética, mientras que los antiferromagnéticos se tiene transición de Néel (T_N).

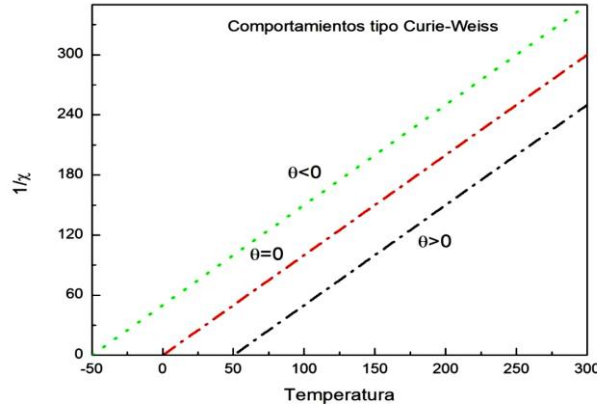


Figura 10. Comportamiento tipo Curie Weiss [17]

Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por tener una magnetización espontánea, la cual puede aparecer inclusive en ausencia de un campo magnético manifestando grandes valores de magnetización. Por encima de la temperatura de Curie (T_C), los momentos magnéticos dejan de estar ordenados y el compuesto presenta un comportamiento paramagnético, mientras que por debajo de T_C , presenta ordenamiento ferromagnético [18]. El ordenamiento de los momentos magnéticos de un material ferromagnético se muestra en la Figura 11.

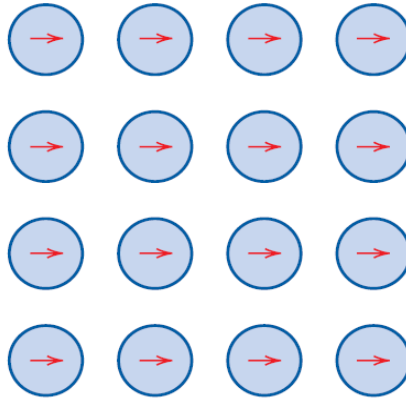


Figura 11. Alineación de los momentos magnéticos para un material ferromagnético, la cual se conserva incluso ausencia de campo magnético aplicado.

Una característica fundamental de los materiales ferromagnéticos es el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético aplicado, en la Figura 12 se representa la respuesta típica del comportamiento de la magnetización en función del campo magnético $M(H)$ para un material fuertemente ferromagnético. A medida que se incrementa el campo H en dirección positiva el material se magnetiza y alcanza un valor de magnetización S , valor a partir del cual la magnetización es univaluada, este valor recibe el nombre de magnetización de saturación [18].

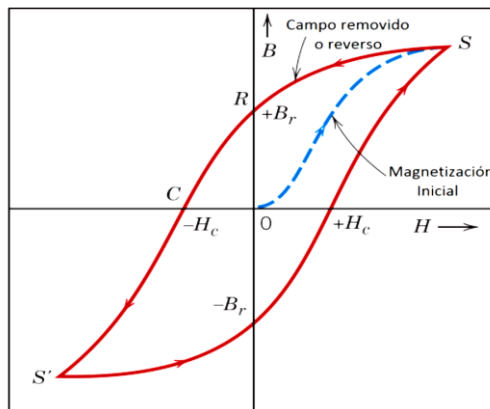


Figura 12. Esquema curva de histéresis de un material ferromagnético [19]

Al disminuir el campo H en dirección negativa la curva se divide a partir de S , cuando el campo aplicado es cero, el material conserva un valor de magnetización Br o magnetización remanente, cuando el campo aplicado H , sigue disminuyendo, llega un momento para un valor particular $-Hc$ donde se alcanza el campo coercitivo [19].

Antiferromagnetismo

En los materiales antiferromagnéticos no se presenta una magnetización espontánea debido a que los espines adyacentes se ordenan de forma anti-paralela (Figura 13) entre ellos, por lo cual sus momentos magnéticos se cancelan, presentando una respuesta magnética es débil.

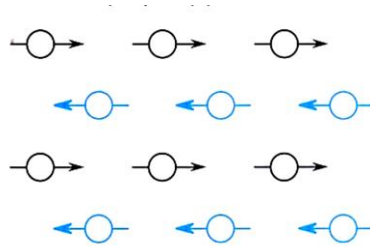


Figura 13. Representación esquemática del alineamiento antiparalelo de los momentos magnéticos de espín [17]

La susceptibilidad magnética a temperaturas por encima de la transición, en este caso la temperatura de Néel T_N (Figura 14), sigue la ley de Curie-Weiss [20], sin embargo θ_p no coincide con la temperatura de transición como en el caso ferromagnético. Cuando se alcanza la temperatura crítica (temperatura de Néel) el ordenamiento es totalmente destruido y el comportamiento se convierte en uno muy similar al de los materiales paramagnético.

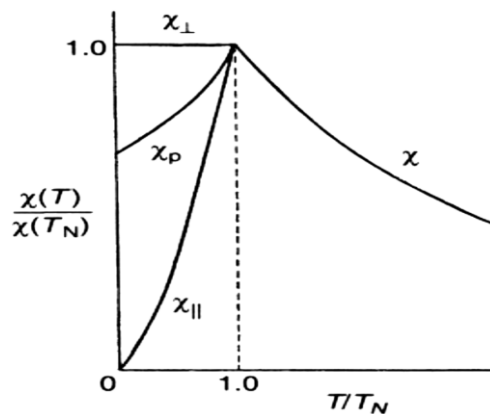


Figura 14. Susceptibilidad magnética de un antiferromagnético con campo magnético aplicado paralelo y perpendicular [21]

Ferrimagnetismo

Las características magnéticas macroscópicas para ferromagnéticos y ferrimagnéticos son similares; la distinción yace en la fuente del momento magnético. Los principios del ferrimagnetismo se ilustran con las ferritas (cerámica magnética). Estos materiales iónicos pueden ser representados por la fórmula MFe_2O_4 , donde M representa un catión metálico [17].

Para este caso el átomo de hierro puede estar como Fe^{2+} y Fe^{3+} que corresponde a 4 y 5 magnetones de Bohr respectivamente.

Adicionalmente, existe un acople antiparalelo entre los dos cationes de hierro, similar al presentado en el comportamiento antiferromagnético, sin embargo el momento magnético se incrementa debido a la cancelación incompleta de los momentos magnéticos. A nivel molecular o atómico el ordenamiento de los espines es similar al de los materiales antiferromagnéticos: se presentan dos tipos de espines ordenados antiparalelamente con la diferencia que uno de ellos tiene un momento magnético mayor que el otro [22]. La Figura 15 muestra las curvas de histéresis de un material ferrimagnético a temperaturas de 5 K y 300 K.

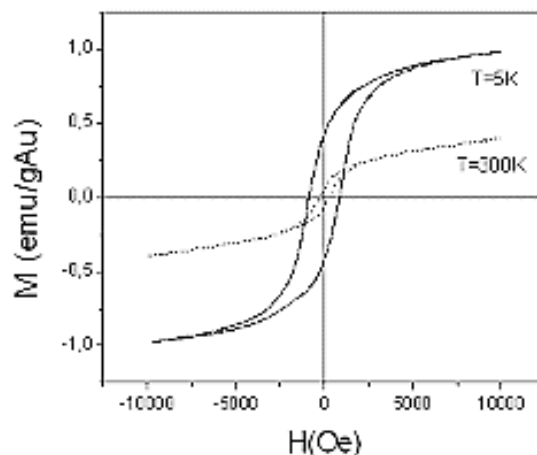


Figura 15. Curvas de magnetización en función del campo magnético de un material ferrimagnético a temperaturas de 5 K y 300 K.

Diamagnetismo

Es un comportamiento magnético muy débil de magnetismo, el cual no es permanente y persiste sólo cuando un campo magnético externo se aplica al material. Es inducido por el cambio en el movimiento orbital de los electrones por efecto de la aplicación de un campo externo. En el caso de materiales diamagnéticos, los electrones de la banda de conducción son responsables del diamagnetismo [23].

La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña y está opuesta a la dirección de aplicación del campo. Así, el valor de la permeabilidad relativa μ_r , es menor que la unidad y el valor de la susceptibilidad magnética es negativa, esto significa, que la magnitud de la densidad de flujo magnético B dentro de un sólido diamagnético es menor que en el vacío. La susceptibilidad magnética para los sólidos diamagnéticos es del orden de 10^{-5} ; adicionalmente, cuando un material diamagnético es colocado entre los polos de un electromagneto fuerte, el material es atraído hacia las regiones donde el campo magnético es débil [23].

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 REACCIÓN DE ESTADO SOLIDO

El método de reacción en estado sólido es el más utilizado en la síntesis y producción de materiales cerámicos. Este método consiste inicialmente en obtener en polvo cantidades de los óxidos precursores a utilizar por medio del cálculo estequiométrico de acuerdo con la fórmula química de la perovskita a obtener, posteriormente se mezclan los polvos para buscar formar un polvo homogéneo que luego es llevado a tratamiento térmico a altas temperaturas con rampas establecidas a partir de los diagramas de fases correspondientes. Finalmente, se obtiene la estructura cristalina propia del material manteniendo siempre los precursores en su fase sólida [24]. Para lograr producir muestras con este método cerámico, se realizan las siguientes etapas: secado, pesaje, macerado y compactación, calcinación y sinterización.

La primera etapa es esencial porque de esta manera se logra pesar las cantidades correctas de los óxidos precursores sin humedad, si los óxidos presentan humedad, en los procesos de alta temperatura (calcinado y sinterizado) el material puede presentar fracturas o cambios en su composición química durante el proceso térmico. En el proceso de secado, se calientan los óxidos precursores en polvo a una temperatura de 200°C durante 6 horas y luego se pesan en la báscula con la precisión adecuada.

En la segunda etapa, se mezclan los polvos secados en un mortero de ágata y se procede a realizar el macerado continuo buscando disminuir el tamaño de grano hasta obtener una mezcla homogénea de color y textura bien definidos. Posteriormente, se compacta el polvo en una prensa utilizando un molde o matriz de acero a una presión determinada.

En la tercera etapa, se introduce la pastilla compactada en un horno programado con la rampa de temperatura deseada para realizar el proceso de calcinación, esto favorece la reacción de los distintos óxidos, la descomposición de carbonatos y la obtención de un compuesto con alta densidad y consistencia con las propiedades microestructurales buscadas, en este proceso es muy probable que se formen de manera simultánea otras fases las cuales deben ser eliminadas por medio de otros tratamientos térmicos.

En la cuarta y última etapa, se busca eliminar las fases secundarias del material y que las pequeñas partículas atómicas permanezcan químicamente unidas por medio de difusión atómica a altas temperaturas por debajo del punto de fusión del compuesto [25].

La difusión se presenta entre las superficies de contacto de las partículas, a medida que el proceso avanza, las partículas grandes tienen su formación a expensas de las más pequeñas permitiendo un decrecimiento en la porosidad de los conglomerados con lo cual se puede lograr granos de hasta varias decenas de micrómetros unidos a través de cuellos y con un tamaño en equilibrio (Figura 16), esto mejora las propiedades físicas del sistema.

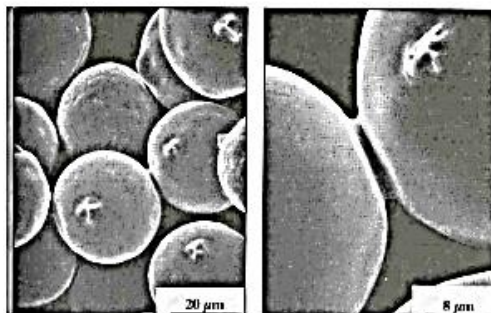


Figura 16. Difusión atómica entre dos partículas durante el proceso de sinterización [25]

La fuerza determinante del proceso es la disminución de la energía del sistema, el calor cedido a la mezcla proporciona a los iones la energía cinética necesaria para el proceso difusivo y el producto empieza a crecer formándose en la interface, así el alto nivel de energía de las pequeñas partículas individuales se sustituye por la energía promedio más baja de las superficies de los límites de grano del producto sinterizado [26].

PRODUCCIÓN DE MUESTRAS

Para producir las muestras $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$), Na_xCoO_3 ($x=0,5$) se empleó el método de reacción en estado sólido. En la primera etapa los óxidos precursores se secaron en un horno tipo mufla a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas, luego fueron pesados en una balanza analítica según las cantidades estequiométricas mostradas en la Tabla 1.

Tabla1. Pureza y cantidades de los óxidos precursores empleados para 1,5 de muestra

| Precursor y Masa (g) | Na_2O_2 (99,99%) | BaCO_3 (99,80%) | Co_3O_4 (99,99%) |
|--|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 0,2761 | 0,4658 | 0,7579 |
| $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 0,1473 | 0,7458 | 0,6067 |
| $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 0,0614 | 0,9327 | 0,5058 |
| $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 0,2929 | ----- | 1,2063 |

Pesados los óxidos precursores, se mezclaron en un mortero de ágata y se maceraron durante tres horas hasta obtener un polvo de grano fino y homogéneo. El material obtenido se compactó en forma de pastilla a una compresión de 50 kN durante 5 minutos. Luego, las pastillas se sometieron a un tratamiento térmico de calcinación o pre-sinterización a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 36 horas (ver Figura 17). Una vez se cumplió esta etapa se maceró la pastilla nuevamente durante un periodo de 60 minutos y a compactar en forma de pastilla, con el fin de someterla al siguiente tratamiento térmico de sinterizado: se elevó la temperatura a razón de $1,8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los $620\text{ }^\circ\text{C}$, allí la muestra permaneció durante un periodo de 24 horas. Finalmente, se maceró durante 60 minutos para realizar un nuevo proceso de sinterizado con suministro de oxígeno a $640\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 horas.

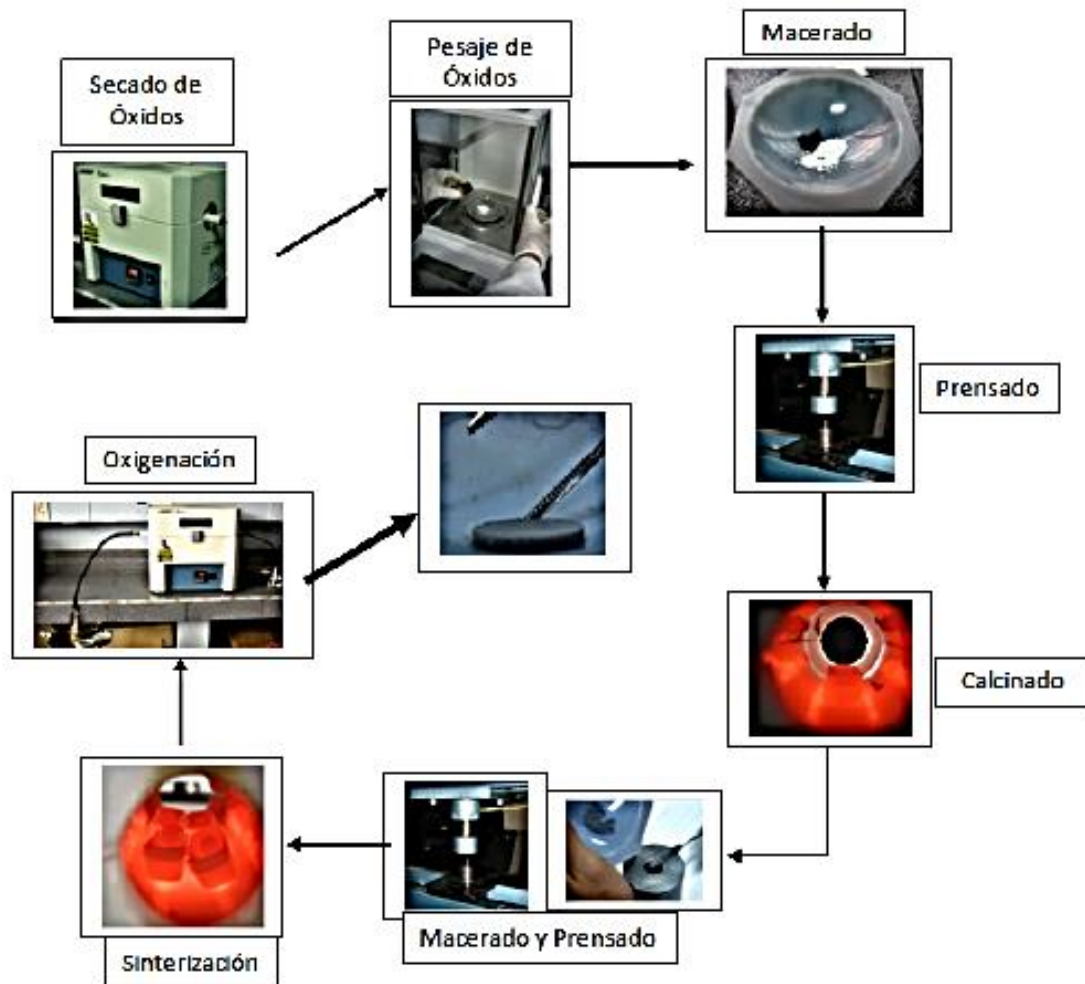


Figura 17. Esquema general del proceso de reacción de estado sólido usado para la producción de todas las muestras.

Las rampas utilizadas para los tratamientos térmicos de todas las muestras se ilustra en la Figura 18, se puede evidenciar los periodos de tiempo asignados para cada tratamiento térmico, además, cabe resaltar que todas las muestras fueron sometidas a un proceso de oxigenación, de esta manera se buscaba suplir la ausencia de oxígeno en las muestras, los resultados obtenidos en este proceso arrojaron la estructura deseada a temperatura de sinterización de 640 °C.

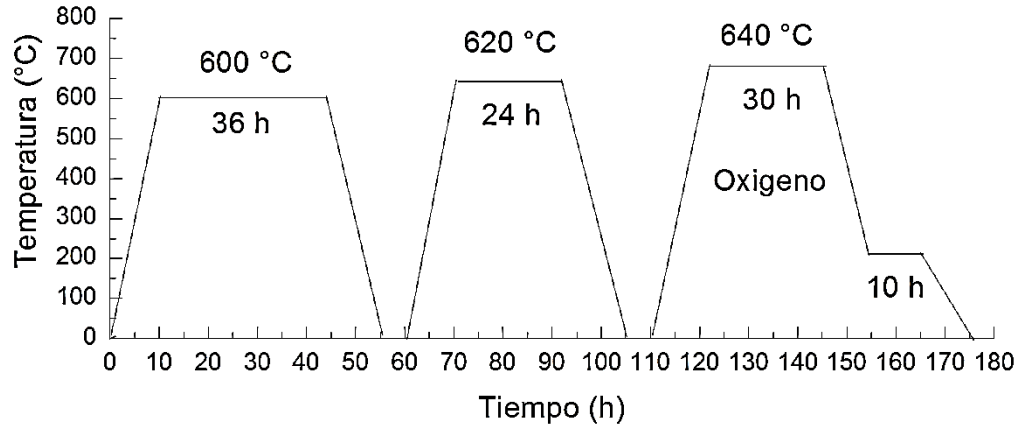


Figura 18. Rampas de tratamientos térmicos utilizados para la producción de las muestras.

2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica experimental de difracción de rayos X para muestras en polvo fue desarrollada por Debye y Sherrer en Alemania (1915), y en Estados Unidos por Hull (1916) [27]. El método de difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre una muestra en polvo, el objetivo es obtener cristales distribuidos en direcciones totalmente aleatorias lo cual permite tener un grupo de cristales orientados por ejemplo en la dirección (111), otros tanto en la dirección (010), y así sucesivamente. La difracción de rayos X se pueden producir de dos maneras. La primera es desacelerando electrones con blancos metálicos y la segunda es excitar los electrones de las capas cerradas en los átomos del blanco, esto produce líneas bien definidas ($Cu K\alpha$) con una longitud de onda de $1,5406 \text{ \AA}$ en un espectro discreto ubicado en medio de un rango requerido para cumplir la difracción.

La condición de difracción fue planteada por primera vez por W. L. Bragg [27], los cristales que presentan esta condición son considerados como una distribución regular de planos paralelos con índice de Miller (hkl) espaciados periódicamente por una distancia entre planos d donde la difracción se expresa formalmente por:

$$\lambda_n = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (5)$$

Esta relación se conoce como ley de Bragg y establece como se relacionan las posiciones angulares de los haces difractados en términos de la longitud de onda (λ), la radiación incidente y los espacios interplanar (d_{hkl}) entre los planos cristalinos [28]. La absorción de rayos X se relaciona con la intensidad de rayos difractados y contribuye con una suma de las intensidades dada por la expresión:

$$I_{hkl} = k F_{hkl} I^2 \quad (6)$$

donde k es una constante definida y F es el factor de estructura para el pico de difracción (hkl).

Cuando un haz de rayos X incide con un plano a un ángulo θ (Figura 19), una parte de la onda incidente es reflejada tanto en el plano superior como en los planos subsiguientes. (La reflexión por plano es de alrededor de 10^{-3} a 10^{-5} de la onda incidente). Sin embargo, teniendo en cuenta la construcción geométrica de la Figura 19, la onda reflejada desde el plano inferior realiza más recorrido que la onda reflejada en el superior, generando una diferencia de caminos ópticos $2d\sin\theta$, para que ocurra difracción, ésta diferencia debe ser igual a un número entero (n) de veces la longitud de onda (λ). Por consiguiente, el fenómeno de difracción se debe a la dispersión del haz incidente originada por los átomos.

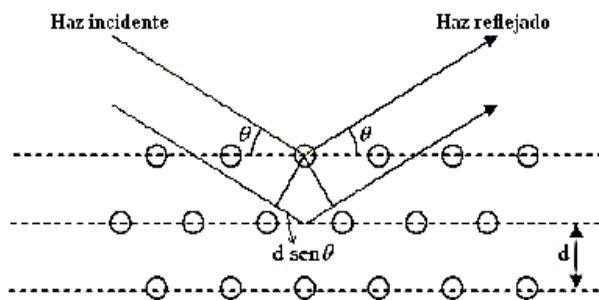


Figura 19. Reflexión de haz de rayos X por los planos (hkl) del cristal [29]

Sin embargo, si la longitud de onda es igual o menor que la constante de red del cristal se dará la difracción, debido a esto, es necesario utilizar rayos X con un voltaje de 35 kV en lugar de luz visible para lograr caracterizar el sistema cristalino.

Los difractogramas de rayos X de las muestras $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$), Na_xCoO_3 ($x = 0,5$) se obtuvieron por medio de un difractómetro comercial de rayos X con radiación de $\text{K}\alpha$ Cu ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) midiendo a un ángulo 2θ de 20 a 90 grados con un paso de $0,02^\circ$ durante un tiempo de exposición de 2 segundos.

2.3 REFINAMIENTO RIETVELD

El método de refinamiento Rietveld fue creado en 1969 por Hugo Rietveld para la caracterización de materiales cristalinos. Propuso un enfoque distinto a lo conocido hasta el momento para trabajar los datos de difracción [30], este método ajusta simultáneamente los factores instrumentales y parámetros estructurales propios de la muestra que permiten distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones difractadas en el difractograma (Parámetros de red, desplazamientos atómicos, anisotropía, tensiones de red, tamaño cristalino y ruido de fondo).

El método de Rietveld refina el patrón de difracción completo y emplea una aproximación de mínimos cuadrados para minimizar la diferencia entre el patrón experimental y el calculado, refina una estructura y no utiliza las intensidades integradas de los picos de difracción, sino que emplea todo el difractograma de polvo, resolviendo en parte el problema de solapamiento de picos [31].

La función minimizada del patrón de difracción es el residuo S_y , que resulta de comparar los difractogramas experimental y simulado basándose en el modelo de estructura de partida:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 = \lambda^2 \quad w_i = \frac{1}{y_i} \quad (7)$$

donde y_i es la intensidad observada (experimental) en el paso i -ésimo del difractograma, w_i es el peso, y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo y la sumatoria S_y se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma experimental, que se va a ajustar. La intensidad calculada para cada punto teórico, se obtiene como la suma de las contribuciones de todas las reflexiones k , que contribuyen con la intensidad a ese punto del difractograma, más la contribución de fondo del difractograma. Las intensidades se calculan por medio de la ecuación:

$$y_{ical} = b(2\theta_i) + S_\alpha \sum_k m_k |F_k|^2 h(2\theta_i - 2\theta_k) L_p(2\theta_i) P_k \quad (8)$$

donde $b(2\theta_i)$ es la intensidad de fondo para en el paso i -ésimo, S_α es el factor de escala de la fase pura α estudiada; k representa los índices de Miller (hkl) para una reflexión de Bragg dada; m_k es la multiplicidad de la reflexión k ; el término $(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función que describe la forma del pico; $L_p 2\theta_i$ contiene los factores de Lorentz y polarización y P_k es la función que permite corregir la orientación preferente y la absorción [32], la cual depende de la geometría del difractómetro principalmente, y por ultimo F_k es el factor de estructura para la k -ésima reflexión de Bragg el cual está dado por la ecuación:

$$F_k = \sum_n f_n^0 \exp[-B \sin^2 \theta / \lambda^2] \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (9)$$

donde $(h k l)$ son los índices de miller para la k -ésima reflexión; x_n, y_n, z_n , son las coordenadas fraccionarias del n -ésimo átomo en el modelo; f_n^0 es el factor de forma atómico del n -ésimo átomo; B en una aproximación isotrópica, es el parámetro del desplazamiento atómico del n -ésimo átomo, θ es el ángulo de incidencia y λ es la longitud de onda del rayo incidente [33].

La información acerca de los parámetros estructurales está contenida en las intensidades integradas de los picos y en las posiciones de las reflexiones (Parámetros de celda), en tanto que los efectos microestructurales e instrumentales están contenidos en la función [34], además de una función de perfil que modele los picos de difracción, en el refinamiento Rietveld se requiere una función que modele el ancho a media altura, la asimetría, orientación preferencial, el fondo, etc. El refinamiento busca el mejor ajuste entre el patrón calculado y el patrón experimental, es decir, se buscan los mejores valores para los parámetros teóricos de tal manera que se reproduzca de forma casi idéntica el patrón experimental. Por otro lado, la calidad del ajuste en el refinamiento se puede ver numéricamente con los residuos o factores de ajuste descritos a continuación.

- Factor del difractograma ponderado (R_{wp}). Este factor indica si hay mejoras significativas cuando se introducen parámetros globales en el refinamiento, y se calcula mediante:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i(0) - y_i(c)|^2}{\sum_i w_i y_i^2(0)}} \quad (10)$$

- R_p , este factor está relacionado con el anterior y es una forma ponderada de calcular el residuo sin tener en cuenta el peso w_i , está dado por:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(0) - y_i(c)|^2}{\sum_i y_i^2(0)} \quad (11)$$

- Factor de estructura (R_F), se utiliza para el análisis de monocristales, calcula la diferencia entre los factores de estructura calculados y observados F_{hkl} a partir del modelo refinado, estas sumas se hacen sobre todos los plano ($h k l$) causantes de las reflexiones, y se calcula mediante:

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(0) - F_{hkl}(c)|^2}{\sum_{hkl} F_{hkl}(0)} \quad (12)$$

- Residuo del factor de Bragg (R_B), indica la calidad del modelo de acuerdo a los datos cristalográficos de la celda unitaria: parámetros de red, grupo espacial, posiciones atómicas, se obtiene reemplazando los factores de estructura por las intensidades mediante:

$$R_B = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(0) - I_{hkl}(c)|^2}{\sum_{hkl} I_{hkl}(0)} \quad (13)$$

- Valor esperado (R_{exp}), muestra la calidad de los datos provenientes de la medición del patrón y se calcula por medio de:

$$R_{Exp} = \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_{i=1} w_i y_i^2(obs)}} \quad (14)$$

- Calidad del ajuste (χ^2), es el cociente entre R_{wp} y R_{exp} , expresa que tan bueno es el ajuste del refinamiento, en un caso ideal $\chi^2=1$, pero se considera valores entre $1.3 < \chi^2 < 1.9$ para considerar un buen refinamiento.

El refinamiento de todas las muestras se realizó a través del método de Rietveld utilizando el programa: General Structure Analysis System GSAS [33] con la interfaz gráfica EXPGUI, los valores considerados como óptimos en el refinamiento corresponden a parámetros de bondad: $10\% < R < 30\%$ y $1.3 < \chi^2 < 1.9$.

2.4 MEDIDAS DE MAGNETIZACIÓN

Las medidas de magnetización permiten estudiar la respuesta magnética de un material cuando es sometido a un campo magnético externo. Las medidas de magnetización se efectuaron con un magnetómetro de muestra vibrante VerSalab (Quantum Design). La Figura 20 muestra los principales componentes del magnetómetro, mientras que la Figura 21 muestra el magnetómetro VerSalab utilizado para las medidas experimentales realizadas. El sistema de control está constituido por el computador, el cual maneja de forma totalmente automática el equipo entero a través de una interface y tres controladores que son dirigidos manualmente mediante el software suministrado por el proveedor del equipo.

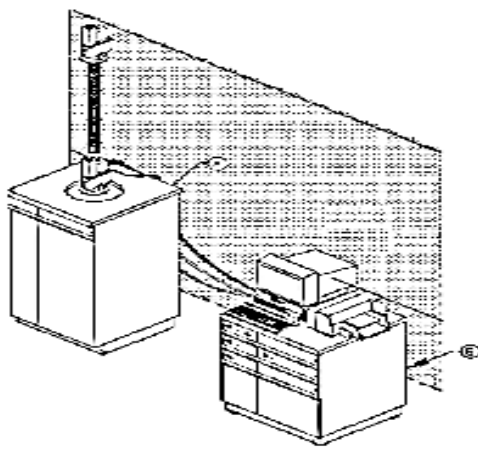


Figura 20. Esquema general del magnetómetro. En la parte A se encuentra el sistema criogénico y en la parte B el sistema de control.



Figura 21. Magnetómetro VERSALAB utilizado en el proceso experimental.

El sistema criogénico está formado por un criostato superaislado que abriga los componentes magnéticos en la vara de medidas y el magneto superconductor, o sensor SQUID (Figura. 22) el cual contiene un depósito protegido térmicamente con nitrógeno líquido que se enfría con helio líquido y tiene capacidad de hasta 56 litros [35]. El dispositivo SQUID contiene un anillo superconductor cerrado, con una o dos uniones Josephson y a lo largo de cuyo recorrido circula una corriente eléctrica. La unión Josephson se trata de un sistema que funciona basado en el efecto túnel de pares de Cooper propuesto por B. D. Josephson [36]. En este dispositivo la muestra es ubicada en un pequeño porta-muestra, se fija un extremo a una varilla no magnética mientras el otro es ensamblado en un transductor electromecánico, el cual es controlado a través de un amplificador de corriente mediante un oscilador a una frecuencia específica sometiendo la muestra a un campo magnético uniforme producido por un electroimán.

La medida se realiza ejerciendo un movimiento repetitivo a lo largo de cierta distancia y posteriormente leyendo el voltaje de salida del detector SQUID el cual presenta un número grande de los datos puntuales, de este modo, como la muestra oscila periódicamente de manera perpendicular al campo magnético, induce un cambio en el momento magnético y se genera una fuerza electromotriz proporcional a la magnetización, como las vibraciones se producen en las proximidades de una configuración de bobinas detectoras esto provoca un cambio en el flujo magnético al interior, estas señales son procesadas obteniéndose información acerca de las propiedades magnéticas de la muestra en estudio [35]. La magnetización se obtiene mediante la medición del momento magnético, ya sea en función del campo aplicado o de la temperatura y luego dividiendo el valor del momento entre el volumen o la masa de la muestra utilizada.

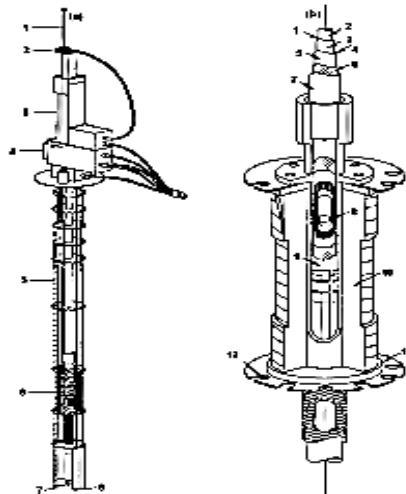


Figura 22. Sistema interno del criostato, (a) 1. Vara de transporte, 2. Rotor, 3. Transporte de la muestra, 4. Sonda, 5. Sensor de nivel de He-L, 6. Bobina superconductora, 7. Sector de impedancia, 8. Cápsula de SQUID, (b) 1. Cámara de la muestra, 2. espacio de la muestra, 3. Lámina isotérmica con calentador, 4. Región de aislamiento térmico, 5. Pared de vacío interno, 6. Superaislamiento, 7. Pared de vacío externo, 8. Muestra, 9. Pared interna de bobina superconductora, 10. Hilo superconductor, 11. Pared externa de la bobina, 12. Soporte [35].

En el tipo de medida de enfriamiento sin campo magnético aplicado (Zero Field Cooled, ZFC) [37], el sistema es enfriado con campo cero hasta una temperatura mínima haciendo que los momentos magnéticos se orienten en forma aleatoria, de modo que la magnetización total sea cero, luego se aplica el campo y se va aumentando la temperatura mientras se realiza la medida. En el enfriamiento con campo magnético aplicado (Field Cooled, FC), el sistema se enfría a temperatura mínima [37] sosteniendo un campo magnético pequeño igual al del sistema de enfriamiento ZFC.

Las medidas de magnetización fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante VerSalab de Quantum Design en función de la temperatura siguiendo los procedimientos de enfriamiento en presencia de campo FC (Field Cooled), y enfriamiento sin campo, ZFC (Zero Field Cooled) para campos magnéticos de: 50 Oe, 100 Oe, 2 kOe, 5 kOe, 8 kOe y 15 kOe, en el rango de 5 a 300 K. También se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado a temperaturas de 5 K, 15 K, 50 K y 100 K.

2.5 MEDIDAS DE RESISTIVIDAD

Las medidas de resistividad fueron realizadas en el Laboratorio de Resistividad del Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS), midiendo resistividad en función de la temperatura en ausencia de campo magnético utilizando corriente en el orden de micro-amperios en configuración de la técnica experimental de cuatro puntas.

Respecto al proceso experimental: Inicialmente la forma de las muestras era cilíndrica. Luego, fueron cortadas en forma de paralelepípedo con corte transversal aproximadamente cuadrado haciendo uso de una sierra con punta de diamante, esto con el fin de facilitar la determinación del factor geométrico en el proceso de las medidas de resistividad eléctrica. Posteriormente se coloca la muestra en la configuración de cuatro puntas (Figura 23) fijándola con los contactos eléctricos por medio de puntos de soldadura, la muestra y los contactos eléctricos están anclados en un soporte de muestras (lámina de cobre) con ayuda de barniz GE y cuatro tiras de tintura de plata se fijan en la superficie de la muestra, dos de ellas para la entrada y salida de la corriente aplicada y las otras dos para el registro de la tensión, esta configuración permite eliminar simultáneamente el efecto de las resistencias de los cables y contactos así como también los potenciales de contacto.

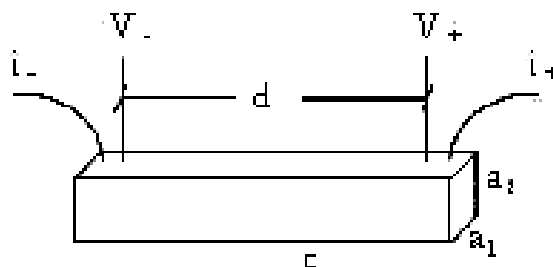


Figura 23. Técnica de cuatro puntas usada para las medidas de resistividad.

La adherencia de la tintura de plata se garantiza por medio de un tratamiento térmico en aire por lo general a 200 °C durante una hora. Posteriormente hilos de cobre con sus puntas debidamente estañadas son implantadas, utilizando para esto la misma tintura de plata y sometiendo los contactos a una temperatura de 80 °C durante varias horas para garantizar una fijación eficaz.

A todas las muestras se les realizó medidas de resistividad eléctrica en ausencia de campo magnético utilizando densidad de corriente AC de 0.25 mA para la fase Na_xCoO_3 ($x = 0,5$) y 0.5 mA para las fases $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$) teniendo en cuenta las dimensiones especificadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Dimensiones de las muestras estudiadas según la Figura 19

| Muestra | Distancia d (mm) | Ancho a_1 (mm) | Espesor a_2 (mm) | Longitud c (mm) |
|--|--------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 1,6 | 2,9 | 0,95 | 1,722 |
| $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 4,3 | 4,5 | 3,2 | 3,349 |
| $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 1,8 | 2,9 | 0,75 | 1,128 |
| $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 2,96 | 4,8 | 2,9 | 4,703 |

El valor de la resistividad es encontrado mediante la relación $\rho = R A / 100 d$, donde d es la distancia entre los contactos de tensión y A es el área de sección transversal dada por $a_1 . a_2$, el factor 1/100 corresponde a la amplificación de la señal de la muestra por medio del amplificador diferencial y los puntos son registrados cuando en un momento determinado el amplificador Lock-in, verifica un cero siempre que la señal A sea igual a un valor arbitrario de la señal en B (correspondiente a la década de compensación), esto da la relación de proporcionalidad entre el valor de la resistencia y el valor de la década. Finalmente, el programa de computador registra los puntos medidos en un archivo de datos en dos columnas, una para la temperatura y la otra para los valores correspondientes de la resistencia eléctrica.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

En la Figura 24 se muestra los patrones de difracción de rayos X de los sistemas policristalinos; $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$) y $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$. Se observa en los sistemas dopados, que los picos dobles de difracción con ángulos $\sim 32^\circ$, $\sim 42^\circ$, $\sim 54^\circ$ tienden a reducirse a picos simples a medida que aumenta la concentración de bario. Este comportamiento es similar al obtenido en cobaltitas con estequiometría $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ [38], el cual es asociado a una transición estructural y corrobora la semejanza estructural que tienen estos materiales. Para las concentraciones 0,5 y 0,75 se observa un patrón similar. También se observa que el difractograma del sistema no dopado $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$, muestra una notable diferencia entre los ángulos de reflexión de Bragg con la familia de compuestos formados con el agente dopante $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$), esto evidencia el cambio estructural entre estos compuestos y la relevancia de las fases de impurezas detectadas por el refinamiento en las muestras.

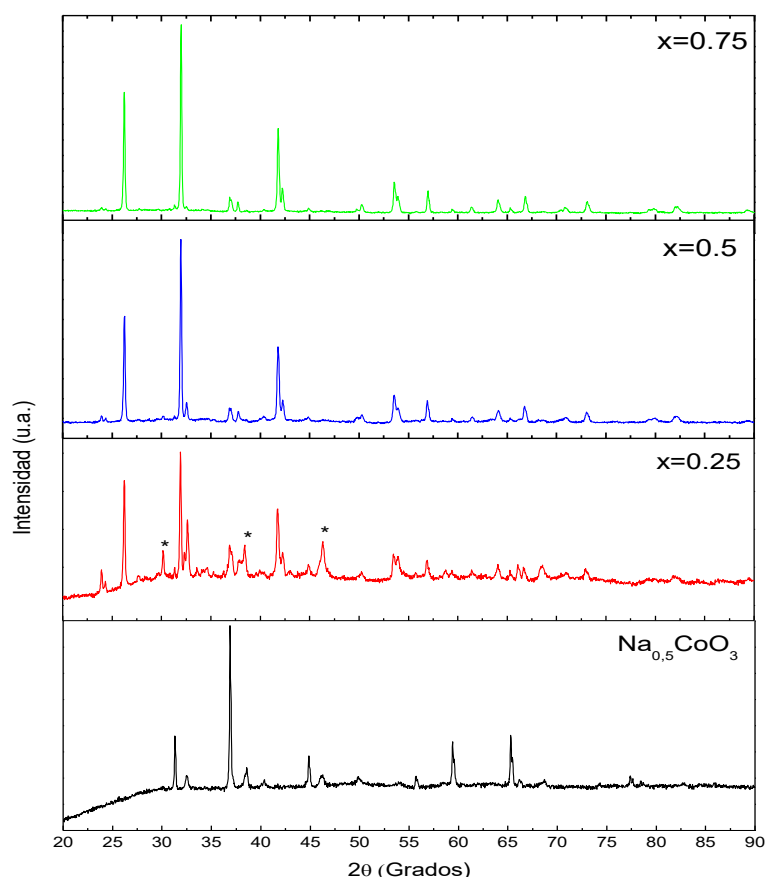


Figura 24. Difractogramas de rayos X de las muestras $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,25, 0,5, 0,75$) y $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$

En las Figuras de 25 a 28 se muestra el resultado gráfico del refinamiento para los sistemas $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$), $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$. La línea roja corresponde al patrón teórico de ajuste usando el software GSAS, las cruces representan el patrón experimental. La línea verde representa el background y la línea azul es la diferencia entre los patrones experimental y teórico.

Figura 25. Refinamiento del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$

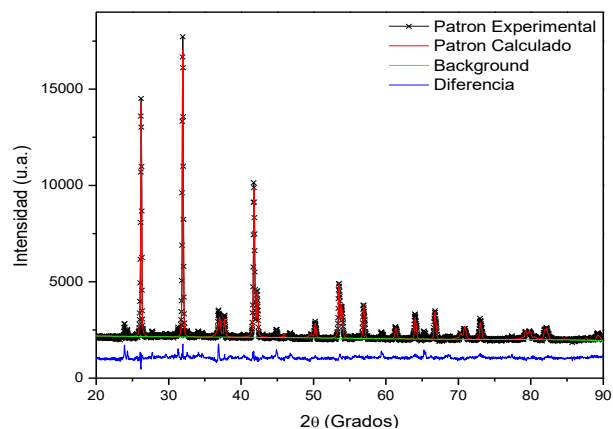


Figura 26. Refinamiento del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$

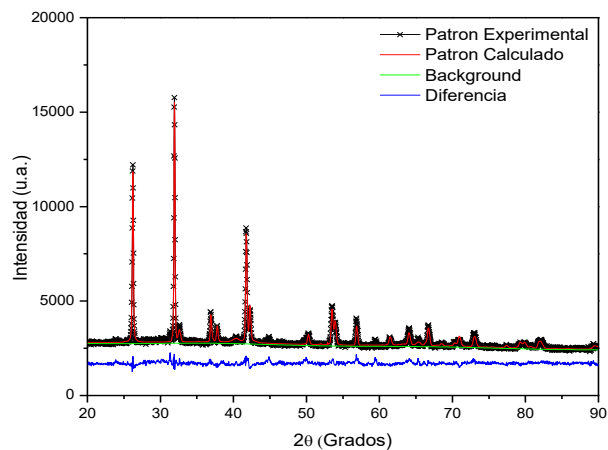


Figura 27. Refinamiento del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$

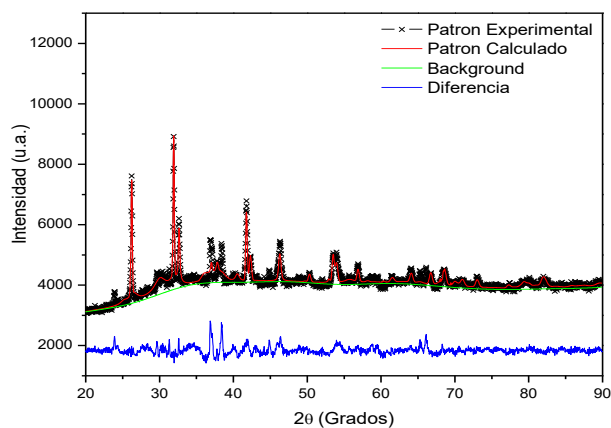
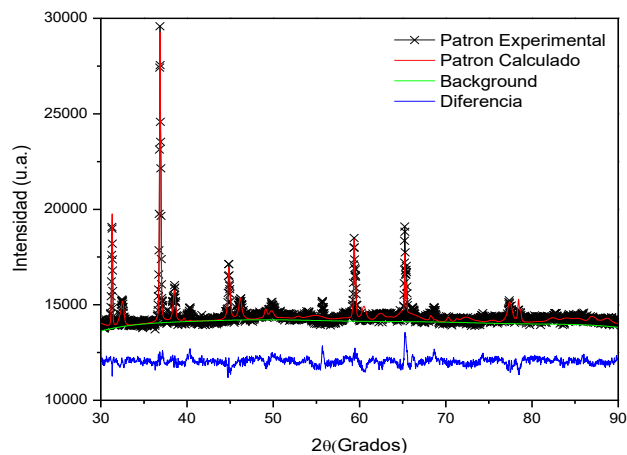


Figura 28. Refinamiento del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$



Para todas las muestras, los parámetros de red, parámetros de ajuste, posiciones atómicas y volumen de celda obtenidos del refinamiento se muestran en las Tablas 3-6. En los sistemas dopados, los resultados del refinamiento permiten demostrar que la estructura de la fase mayoritaria corresponde a un grupo espacial Ortorrómbico $C222_1$ (#20) con simetría mmm . Sin embargo, para el compuesto $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$, se obtuvo una estructura que corresponde a un sistema monoclinico de grupo espacial C_12/m_1 (#12) con simetría $2/m$, esto demuestra el cambio estructural del sistema cuando se presenta ausencia del agente dopante. Los resultados evidencian un incremento en el volumen de celda de la fase mayoritaria (Fase 1) a medida que aumenta la concentración de bario (ver Tablas 3-6). Además, se detectaron fases relevantes de Na_2O_2 y Ba_2O_3 asociadas a impurezas en las muestras las cuales corresponden a las fases 2 y 3 respectivamente.

Tabla 3. Parámetros de red, parámetros de ajuste y posiciones atómicas del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$

| Fase 1 | Grupo espacial C ₁ 2/m ₁ | | | Fase 2 | Grupo espacial P6/mmm | | | Fase 3 | Grupo P6/mmm | | |
|---|--|-------|------|--|-----------------------|------|------|---|--------------|------|------|
| a = 5,60 Å b = 4,31Å c = 4,86 Å Vol = 177,91 Å ³ | | | | a = b = 5,60 Å c = 4,76 Å Vol = 129,6 Å ³ | | | | a = b = 2,92 Å c = 6,79Å Vol = 50,65 Å ³ | | | |
| POSICIONES ATÓMICAS | | | | POSICIONES ATÓMICAS | | | | POSICIONES ATÓMICAS | | | |
| Átomos | X | y | z | Átomos | x | y | z | Átomos | x | y | z |
| Na | -0,75 | 5,09 | 2,74 | Ba ₁ | 0,66 | 0,33 | 0 | Na ₁ | 0,29 | 0 | 0 |
| Ba | 0,21 | 4,24 | 0,48 | Ba ₂ | 0,33 | 0,66 | 0,5 | Na ₂ | 0,63 | 0 | 0,5 |
| Co | 1 | 0 | 0 | Co ₁ | 0 | 0 | 0,26 | O ₁ | 0 | 0 | 0,33 |
| O | 0,84 | -9,74 | 0,75 | O ₁ | 0,14 | 0,85 | 0 | O ₂ | 0,33 | 0,66 | 0,83 |
| R = 0,217, χ ² = 2,05 | | | | O ₂ | 0,83 | 0,16 | 0,5 | | | | |

Tabla 4. Parámetros de red, parámetros de ajuste y posiciones atómicas del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$

| Fase 1 | Grupo espacial C ₁ 2/m ₁ | | | Fase 2 | Grupo espacial P6/mmm | | | Fase 3 | Grupo P6/mmm | | |
|---|--|------|------|---|-----------------------|------|------|---|--------------|------|------|
| a = 4,56 Å b = 5,60 Å c = 10,98 Å Vol = 120,81 Å ³ | | | | a = b = 5,6 Å c = 4,76 Å Vol = 109,7 Å ³ | | | | a = b = 2,94 Å c = 4,86 Å Vol = 36,5 Å ³ | | | |
| POSICIONES ATÓMICAS | | | | POSICIONES ATÓMICAS | | | | POSICIONES ATÓMICAS | | | |
| Átomos | x | y | z | Átomos | x | y | z | Átomos | x | y | z |
| Na | 0,39 | -9,9 | 0,14 | Ba ₁ | 0,60 | 0,32 | 0 | Na ₁ | 0,22 | 0 | 0 |
| Ba | 0,80 | -8,6 | 0,41 | Ba ₂ | 0,33 | 0,66 | 0,5 | Na ₂ | 0,56 | 0 | 0,5 |
| Co | 1 | 0 | 0 | Co ₁ | 0 | 0 | 0,29 | O ₁ | 0 | 0 | 0,39 |
| O | 0,57 | 9,4 | 0,17 | O ₁ | 0,15 | 0,84 | 0 | O ₂ | 0,33 | 0,66 | 0,87 |
| R = 0,343, χ ² = 2,17 | | | | O ₂ | 0,81 | 0,18 | 0,5 | | | | |

Tabla 5. Parámetros de red, parámetros de ajuste y posiciones atómicas del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$

| Fase 1 | Grupo espacial C ₁ 2/m ₁ | | | Fase 2 | Grupo espacial P6/mmm | | | Fase 3 | Grupo P6/mmm | | |
|---------------------------------|--|-------------|----------------------------|---|-----------------------|------|---|---------------------|--------------|------|------|
| a = 3,56 Å | b = 5,60 Å | c = 10,98 Å | Vol = 82,61 Å ³ | a = b = 5,6 Å c = 4,76 Å Vol = 129,6 Å ³ | | | a = b = 2,93 Å c = 4,82 Å Vol = 30,5 Å ³ | | | | |
| POSICIONES ATÓMICAS | | | | POSICIONES ATÓMICAS | | | | POSICIONES ATÓMICAS | | | |
| Átomos | x | y | z | Átomos | x | y | z | Átomos | x | y | z |
| Na | 0,46 | 0,59 | 0,24 | Ba ₁ | 0,65 | 0,32 | 0 | Na ₁ | 0,23 | 0 | 0 |
| Ba | 0,70 | -0,64 | 0,31 | Ba ₂ | 0,33 | 0,66 | 0,5 | Na ₂ | 0,54 | 0 | 0,5 |
| Co | 1 | 0 | 0 | Co ₁ | 0 | 0 | 0,28 | O ₁ | 0 | 0 | 0,38 |
| O | 0,67 | 0,4 | 0,57 | O ₁ | 0,14 | 0,83 | 0 | O ₂ | 0,32 | 0,65 | 0,85 |
| R = 0,22, χ ² = 2,03 | | | | O ₂ | 0,82 | 0,16 | 0,5 | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

Tabla 6. Parámetros de red, parámetros de ajuste y posiciones atómicas del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$

| Fase 1 | | | | Fase 2 | | | |
|---|------|-----|------|--|------|------|------|
| Grupo $C_{12/m1}$ $\beta = 110^\circ$ | | | | Grupo $P6/2m$ | | | |
| $a = 5,55 \text{ \AA}$ $b = 4,87 \text{ \AA}$ $c = 2,85 \text{ \AA}$ $\text{Vol} = 77,41 \text{ \AA}^3$ | | | | $a = b = 2,97 \text{ \AA}$ $c = 5,49 \text{ \AA}$ $\text{Vol} = 42,05 \text{ \AA}^3$ | | | |
| POSICIONES ATÓMICAS | | | | POSICIONES ATÓMICAS | | | |
| Átomos | x | y | z | Átomos | x | y | z |
| Na | 0,28 | 0 | 0,52 | Na ₁ | 0,39 | 0 | 0 |
| Co | 0 | 0 | 0 | Na ₂ | 0,74 | 0 | 0,50 |
| O | 0,58 | 0 | 0,44 | O ₁ | 0 | 0 | 0,83 |
| $R = 0,32$, $\chi^2 = 2,23$ | | | | O ₂ | 0,33 | 0,66 | 0,16 |

Los resultados de los porcentajes para cada fase se muestran en la Tabla 7, según estos datos, el contenido de la fase mayoritaria se incrementa a medida que aumenta la concentración de bario.

Tabla 7. Porcentaje de las fases para $x = 0,25$, $0,5$ y $0,75$

| Muestras | Fase 1 (%) | Fase 2 (%) | Fase 3 (%) | Total (%) |
|--|------------|------------|------------|-----------|
| $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ | 56,03 | 25,92 | 17,91 | 99,86 |
| $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 53,87 | 27,98 | 17,89 | 99,74 |
| $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ | 53,52 | 27,46 | 18,68 | 99,66 |
| $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ | 68,34 | 31,62 | ----- | 99,96 |

3.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

Las Figuras de 29 a 32 muestran las micrografías electrónicas de barrido de los sistemas $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$) y $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ en dos magnificaciones por muestra. Para los sistemas dopados la estructura granular es homogénea con una densificación que da origen a una porosidad, mientras que para el sistema no dopado se observa una estructura granular heterogénea de mayor sinterizado.

Figura 29. Micrografías SEM del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$

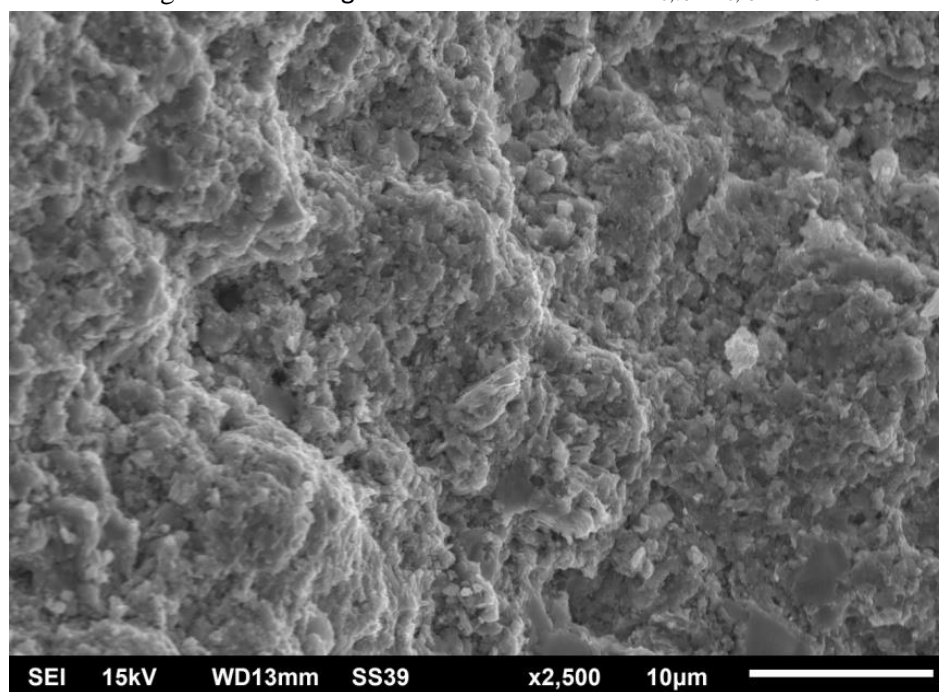


Figura 30. Micrografías SEM del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$

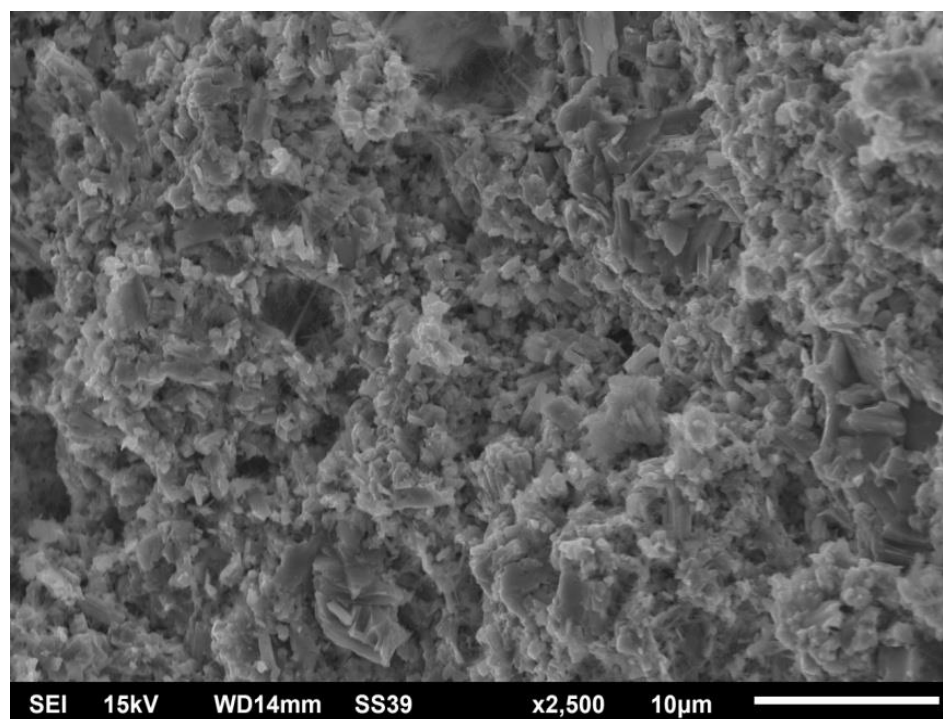


Figura 31. Micrografías SEM del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$

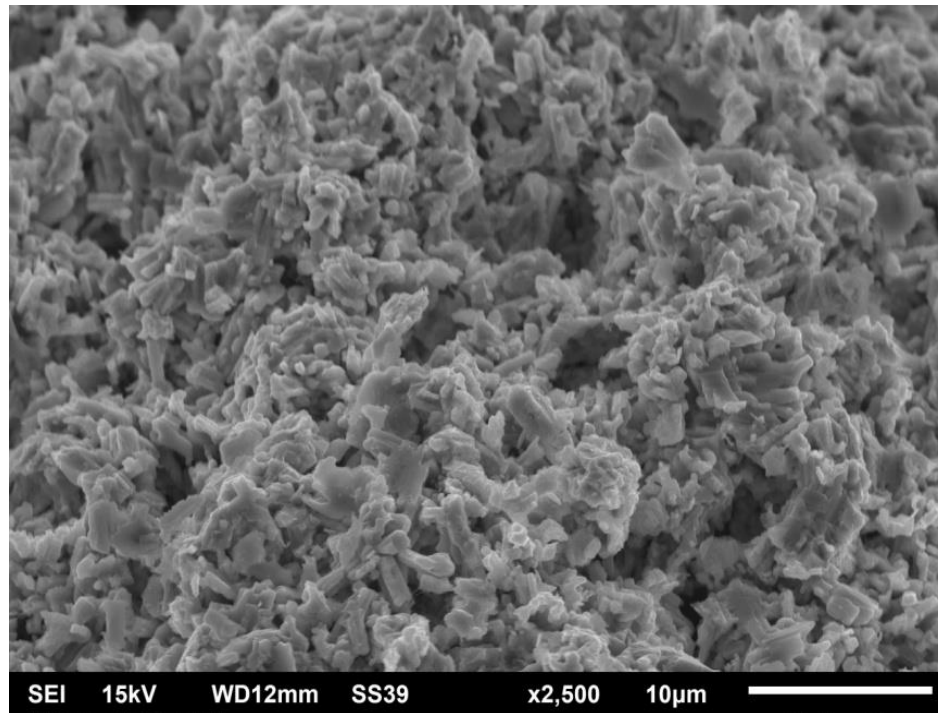
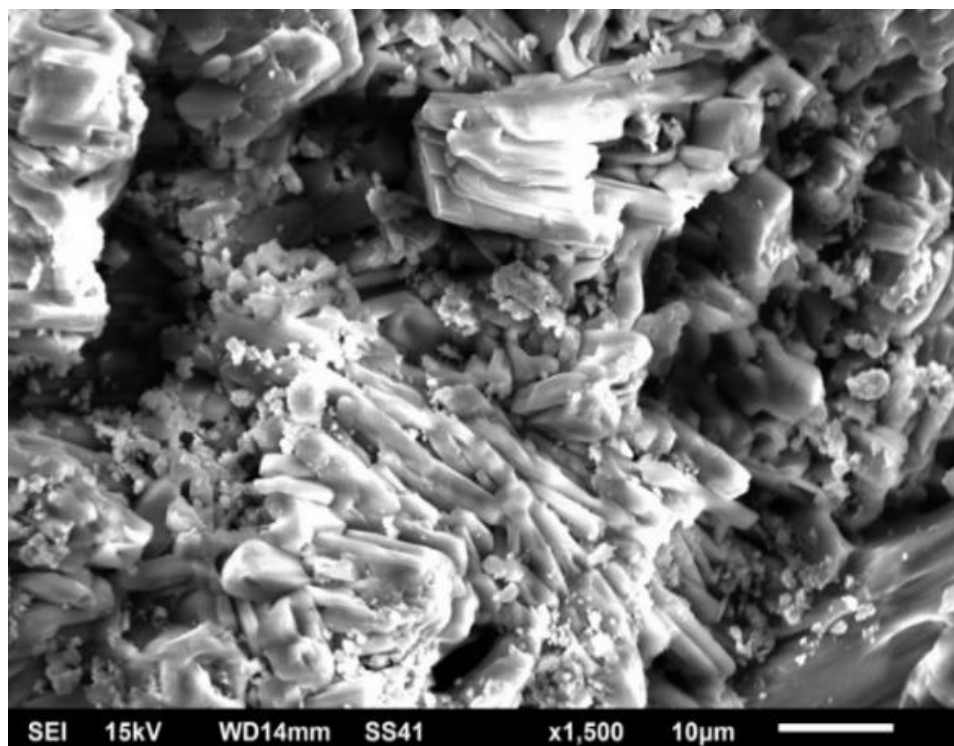


Figura 32. Micrografías SEM del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ en dos magnificaciones.



3.3 ANÁLISIS DE RESPUESTA MAGNÉTICA

Las medidas de magnetización fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante tipo VerSalab. Las Figuras de 33 a 36 muestran los resultados obtenidos de la magnetización en modos ZFC - FC (Zero Field Cooled - Field Cooled) para los sistemas $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$), $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ con campo magnético aplicado de 50 Oe. Para los sistemas con concentraciones $x = 0,5$ y $0,75$ se observó un comportamiento paramagnético de tipo Curie Weiss, mientras que los sistemas $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ y $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ presentaron transición magnética de orden paramagnético a orden antiferromagnético a temperaturas; $T_1 = 33$ K y $T_2 = 40$ K respectivamente (Figuras 35 y 36). Esto indica que al dopar hasta $x = 0.25$, la temperatura de transición magnética disminuye.

Figura 33. Curvas de magnetización del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$

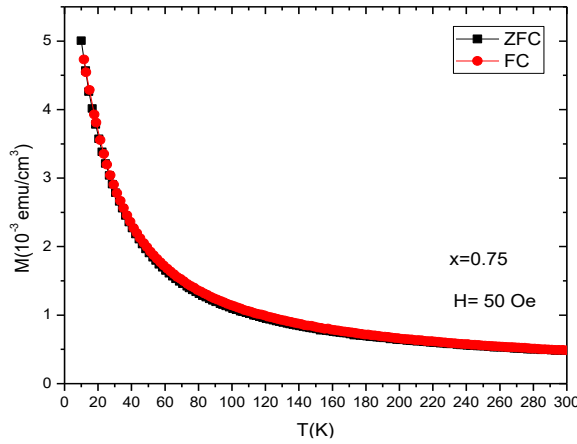


Figura 34. Curvas de magnetización del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$

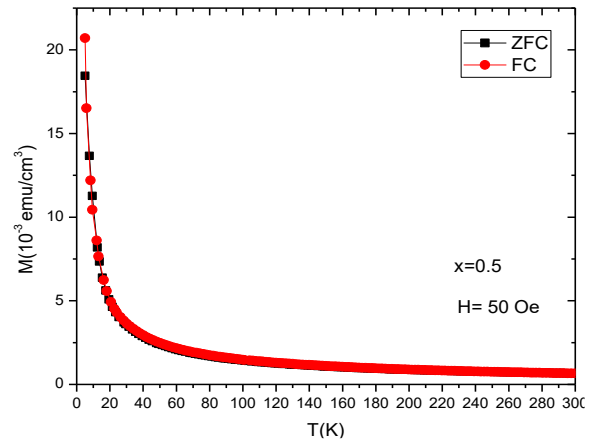


Figura 35. Curvas de magnetización del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$

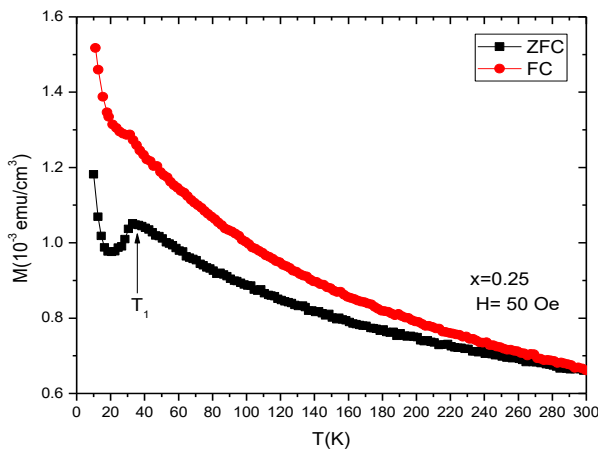
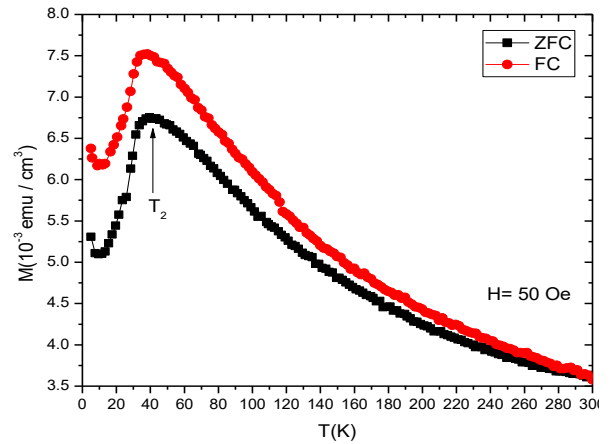


Figura 36. Curvas de magnetización del sistema no dopado $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$



En las Figuras de 37 a 40 se muestra las curvas de susceptibilidad magnética molar obtenidas a partir de las medidas de magnetización bajo la aplicación de un campo magnético de 50 Oe. Las Figuras 37 y 38 muestran un comportamiento característico de una respuesta paramagnética, mientras que en las Figuras 39 y 40 se muestra un comportamiento paramagnético a altas temperaturas $T > T_1$ y $T > T_2$, y un cambio abrupto a bajas temperaturas $T < T_1$ y $T < T_2$. Conforme se observa en las curvas, la susceptibilidad alcanza un valor máximo ($T_1 = 33$ K y $T_2 = 40$ K) y, con la disminución de la temperatura, la susceptibilidad decrece hasta puntos mínimos los cuales corresponde a temperaturas; $T_3 = 20$ K (Figura 39) y $T_4 = 10$ K (Figura 40) respectivamente, estos puntos indican una transición antiferromagnética-paramagnética. Esto se explica porque, en el estado paramagnético, a medida que disminuye la temperatura, los momentos magnéticos se orientan en dirección del campo magnético. En los puntos donde $T_1 = 33$ K y $T_2 = 40$ K todos los momentos magnéticos están alineados con el campo magnético, y con la disminución de la temperatura es energéticamente más favorable alinear los momentos de forma antiparalela (antiferromagnético).

Figura 37. Curvas de susceptibilidad molar en modo ZFC del sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$

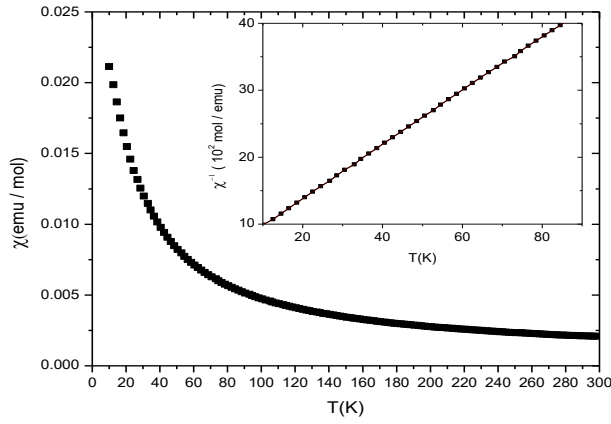


Figura 38. Curvas de susceptibilidad molar en modo ZFC del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$

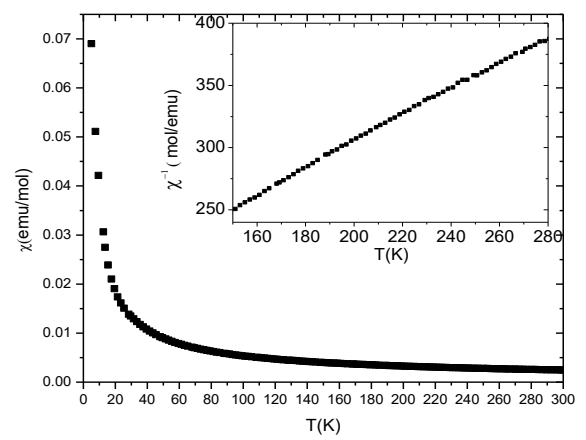


Figura 39. Curvas de susceptibilidad molar en modo ZFC del sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$

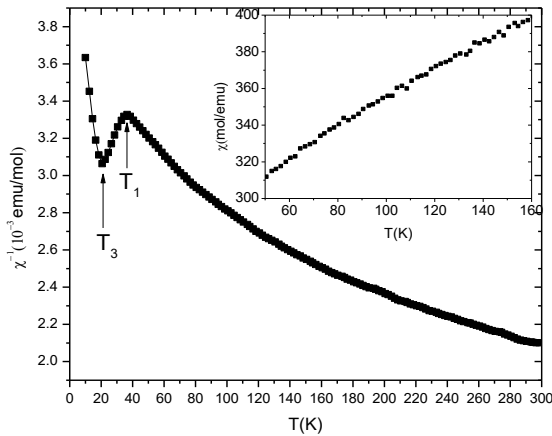
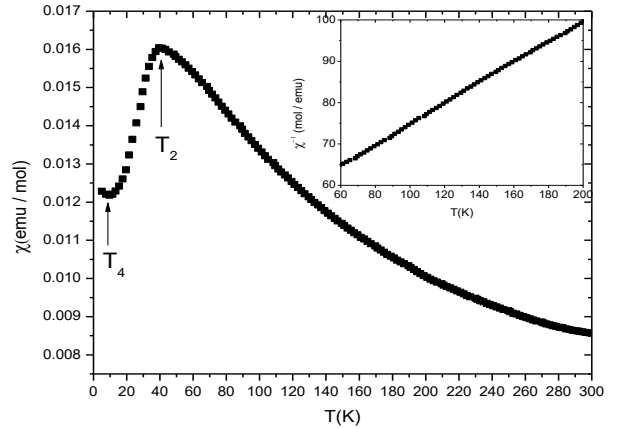


Figura 40. Curvas de susceptibilidad molar en modo ZFC del sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$



Las curvas de susceptibilidad molar fueron ajustadas a la ley de Curie Weiss: $\chi = \chi_0 + C/T - \theta$, donde χ_0 es la susceptibilidad independiente de la temperatura, C es la constante de Curie y θ la temperatura de Weiss, los resultados obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros magnéticos obtenidos con el ajuste a la ley de Curie Weiss

| MUESTRA | C ($cm^3 K/mole$) | $\mu_{eff}(\mu_B)$ | $\theta(K)$ | $\chi_0(emu/mol Oe)$ |
|--|---------------------|--------------------|-------------|-----------------------|
| Na _{0,25} Ba _{0,75} CoO ₃ | 0,487 | 1,973 | 12,178 | $1,56 \times 10^{-4}$ |
| Na _{0,5} Ba _{0,5} CoO ₃ | 0,378 | 1,738 | 46,24 | $1,39 \times 10^{-4}$ |
| Na _{0,75} Ba _{0,25} CoO ₃ | 0,433 | 1,861 | 163,23 | $1,16 \times 10^{-4}$ |
| Na _{0,5} CoO ₃ | 3,864 | 5,55 | 152,02 | $2,16 \times 10^{-3}$ |

La temperatura de Weiss decrece con el incremento del agente dopante, los valores positivos de θ indica que todos los sistemas presentan interacción de tipo ferromagnética [17]. Las susceptibilidades independientes de la temperatura (χ_0) son similares para los sistemas dopados, mientras que en ausencia de agente dopante el valor se incrementa. Los valores de los momentos magnéticos efectivos corresponden al mejor ajuste de las curvas, los resultados permitieron demostrar que el momento magnético efectivo del sistema Na_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃, corresponde a iones Co⁴⁺ en estado de bajo espín (LS) cuyo valor teórico es $1,732 \mu_B$ ($S = 1/2$) como ha sido asumido por otros autores [39], mientras que los sistemas con $x = 0,25, 0,75$ presentaron valores cercanos, lo cual puede indicar que la contribución magnética a estos materiales proviene de iones tetravalentes de cobalto.

Como se mencionó anteriormente el sistema Na_{0,5}CoO₃ presenta transición magnética a baja temperatura, en sistemas similares como SeCoO₃ [10] y LaCoO₃ [8] también se observó transición magnética de orden paramagnético a orden antiferromagnético a bajas temperaturas. Esto indica la semejanza entre este tipo de materiales con respecto a los cambios en el comportamiento magnético (paramagnético-antiferromagnético) a medida que disminuye la temperatura en los sistemas. Además, el momento magnético efectivo del sistema Na_{0,5}CoO₃, tiene valor similar al reportado para el sistema SeCoO₃ donde se propuso alta configuración de espín para el ion Co²⁺ ($S = 3/2$) en el estado fundamental $^4T_{1g}$. En compuestos como A₂CoTeO₆ (A = Ca, Sr) también se obtuvo un valor similar de momento magnético y se sugirió un estado de alto espín del catión Co²⁺ en el estado fundamental $^4T_{1g}$ [40] (configuración electrónica $t_{2g}^5 e_g^2$). De lo anterior, parece razonable suponer que se presenta alta configuración de espín para el ion Co²⁺ ($S = 3/2$) en estado fundamental $^4T_{1g}$ para la fase de Na_{0,5}CoO₃.

Las curvas de susceptibilidad en función de la temperatura para campos magnéticos de 50 Oe, 100 Oe, 2 kOe, 5 kOe, 8 kOe y 15 kOe se muestran en las Figuras de 41 a 44. Como se evidencia en las gráficas, la respuesta magnética disminuye a medida que aumenta el campo magnético. Para los sistemas; Na_{0,25}Ba_{0,75}CoO₃ y Na_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃ (Figura 41 y 42), sin embargo en los sistemas Na_{0,25}Ba_{0,75}CoO₃ y Na_{0,5}CoO₃, se observaron una aparente anomalía en el comportamiento magnético alrededor de 120 K (Figura 43) y 100 K (Figura 44), para campos magnéticos de 50 Oe y 100 Oe. Finalmente, se observa que los sistemas conservan su comportamiento paramagnético independientemente del campo aplicado.

Figura 41. Curvas de susceptibilidad para el sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$

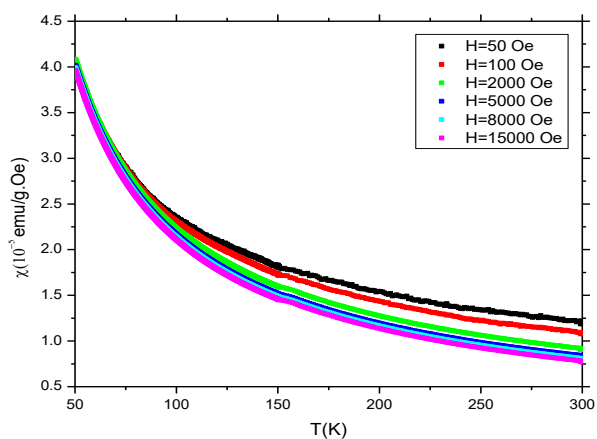


Figura 42. Curvas de susceptibilidad para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$

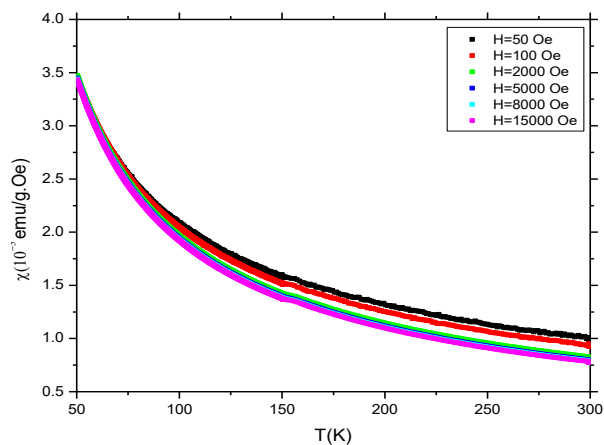


Figura 43. Curvas de susceptibilidad para el sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$

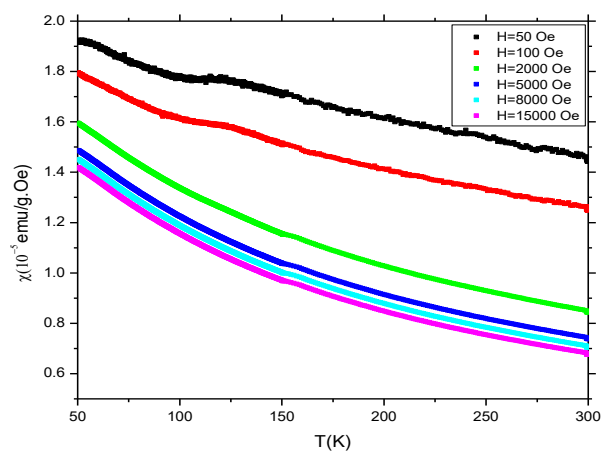
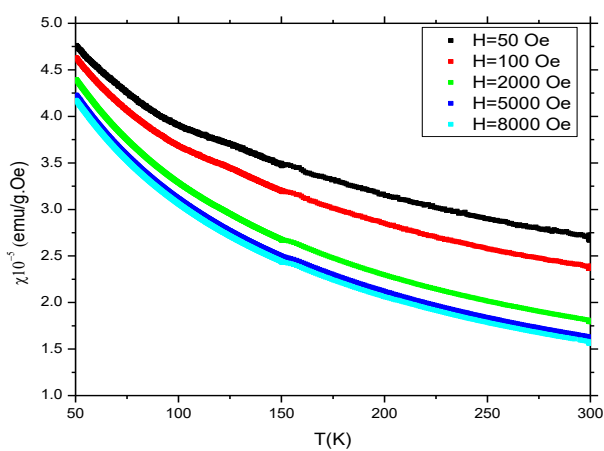


Figura 44. Curvas de susceptibilidad para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$



Las curvas de susceptibilidad magnética molar mostradas en las Figuras de 45 a 48, corroboran el comportamiento paramagnético de todos los sistemas.

Figura 45. Curvas de susceptibilidad molar para el sistema $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$

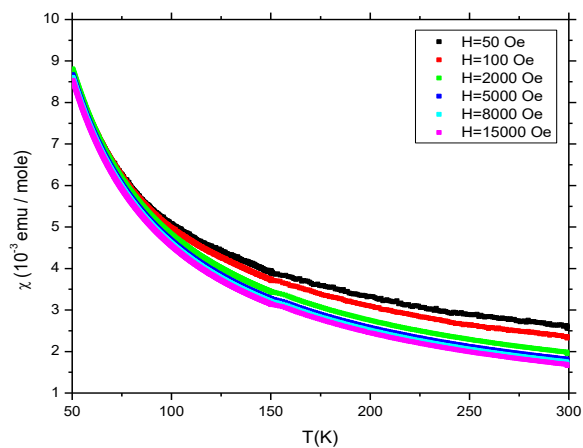


Figura 46. Curvas de susceptibilidad molar para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$

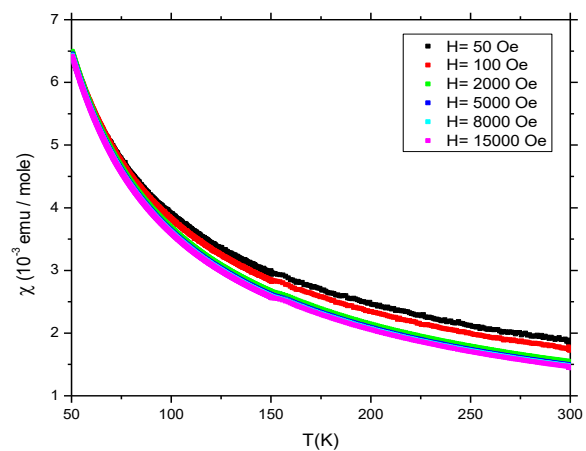


Figura 47. Curvas de susceptibilidad molar para el sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$

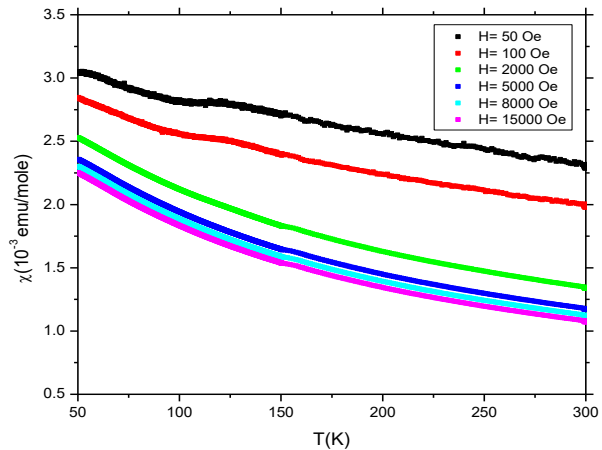
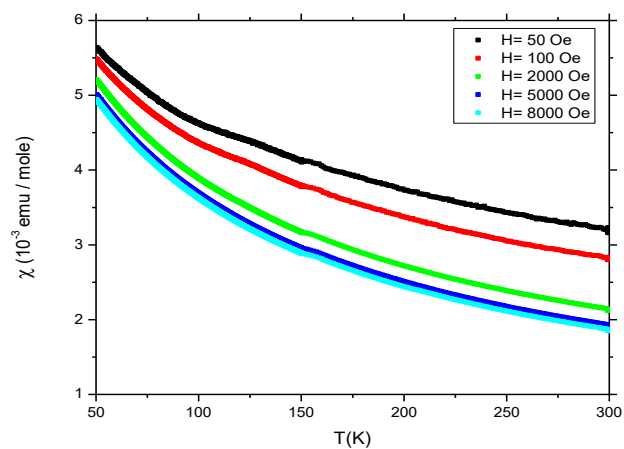


Figura 48. Curvas de susceptibilidad molar para el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$



Las gráficas de magnetización en función del campo aplicado de los sistemas $\text{Na}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{CoO}_3$ (Figura 49) y $\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ (Figura 50), muestran variación lineal de la magnetización a medida que se incrementa el campo magnético en dirección positiva y negativa. Para los sistemas; $\text{Na}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{CoO}_3$ (Figura 51) y $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_3$ (Figura 52), se observó una relación no lineal en las curvas a 5 K y 15 K, lo cual es común en un comportamiento antiferromagnético (AFM) y corrobora lo obtenido en las curvas de magnetización en función de la temperatura para estos sistemas, T. Motohashi [41] también observó un comportamiento similar a temperatura por debajo de la transición magnética. Para las otras temperaturas 40K, 50K, 100K, se corrobora el comportamiento paramagnético.

Figura 49. Curvas de magnetización Vs campo para el sistema $\text{Na}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{CoO}_3$

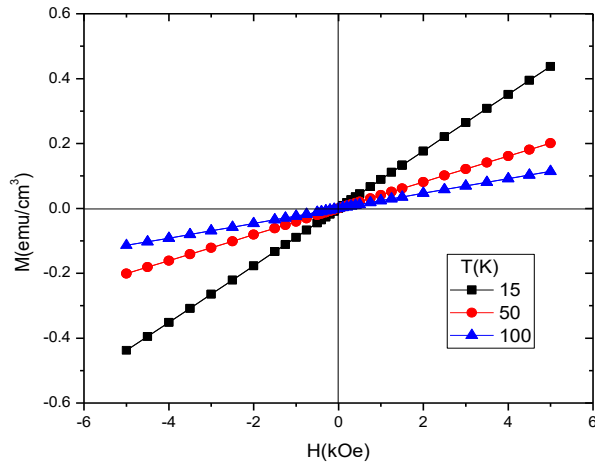


Figura 50. Curvas de magnetización Vs campo para el sistema $\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$

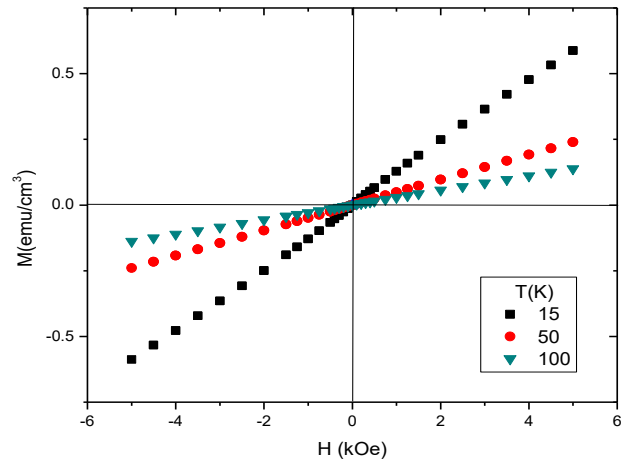


Figura 51. Curvas de magnetización Vs campo para el sistema $\text{Na}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{CoO}_3$

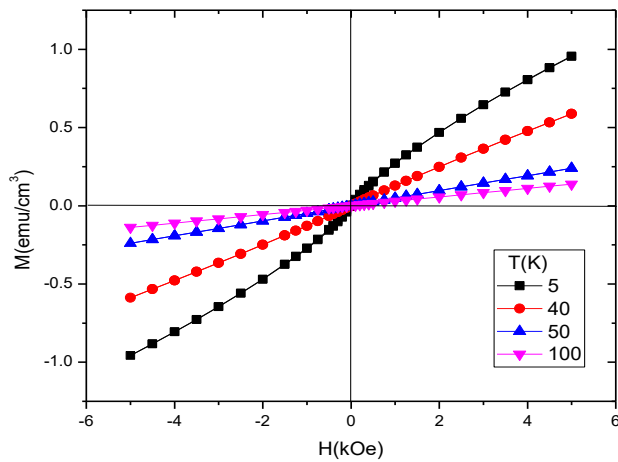
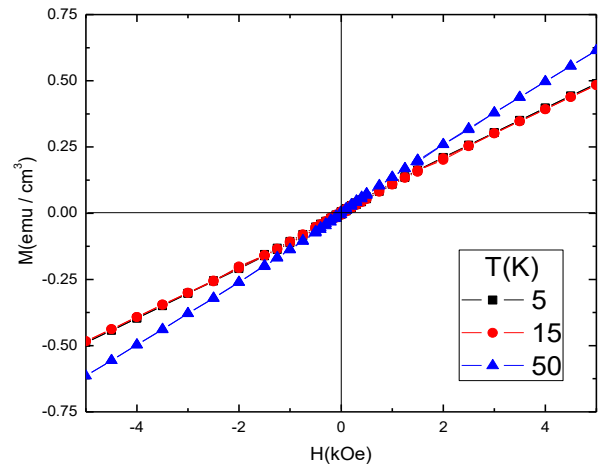


Figura 52. Curvas de magnetización Vs campo para el sistema $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_3$



3.4 ANÁLISIS DE LA RESPUESTA ELÉCTRICA

Las Figuras de 53 a 56 muestran el comportamiento obtenido de la resistividad en función de la temperatura, bajo ausencia de campo magnético en el rango $25\text{ K} < T < 300\text{ K}$. Se observa un comportamiento resistivo similar en los sistemas dopados (Figuras 53, 54 y 55), y una anomalía alrededor de 40 K (T_1) en el sistema no dopado $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_3$ asociada a una transición eléctrica.

Figura 53. Resistividad en función de la temperatura para el sistema $\text{Na}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{CoO}_3$

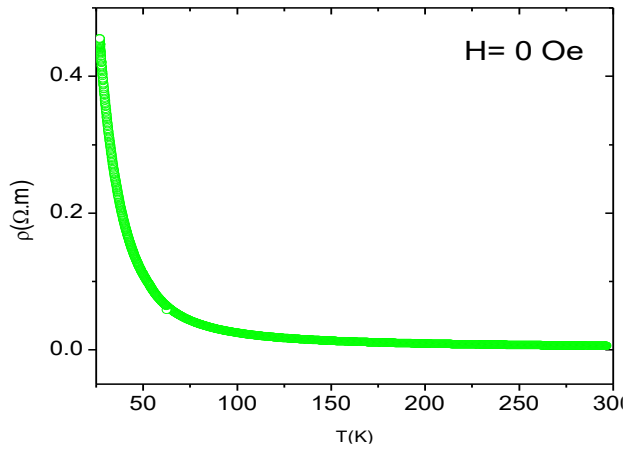


Figura 54. Resistividad en función de la temperatura para el sistema $\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$

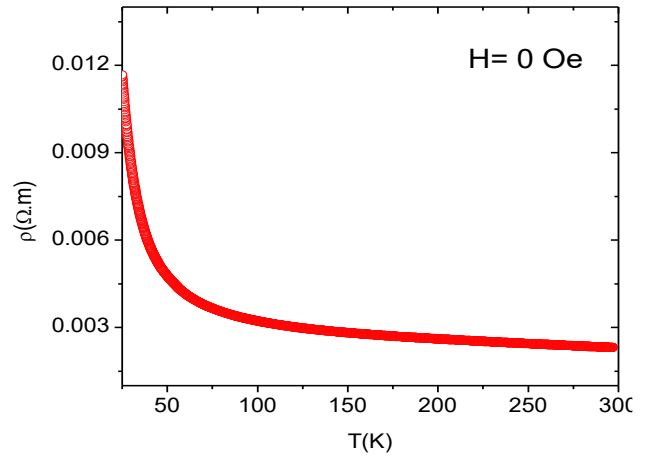


Figura 55. Resistividad en función de la temperatura para el sistema $\text{Na}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{CoO}_3$

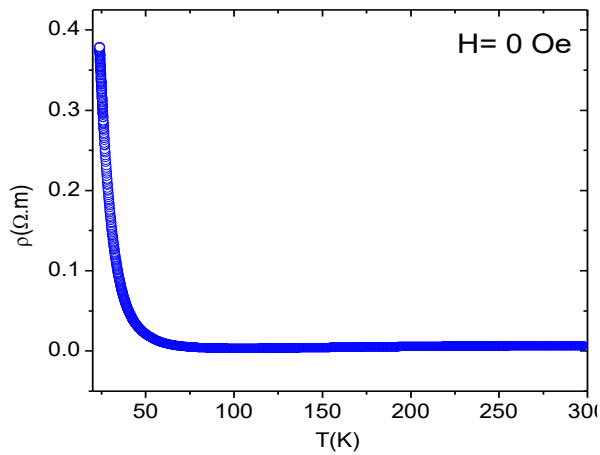
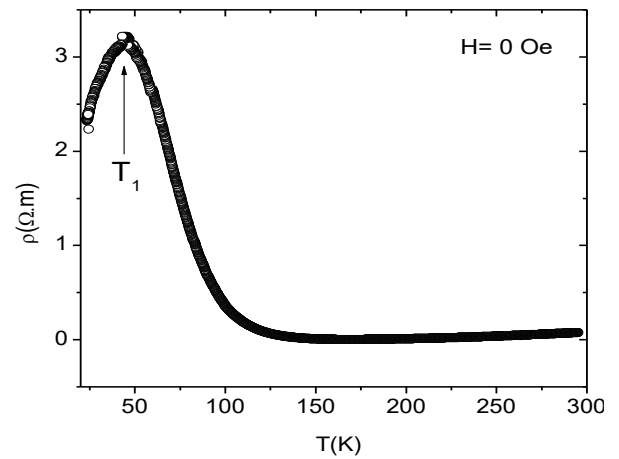


Figura 56. Resistividad en función de la temperatura para el sistema $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_3$



Sin embargo, un acercamiento en la región de temperaturas entre 80 y 300 K (Figuras de 57 a 60), reveló que el sistema $\text{Na}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{CoO}_3$ presenta una transición metal-aislante, además en esta región se observa una transición eléctrica metal-aislante en el sistema $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_3$. Los sistemas $\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ y $\text{Na}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{CoO}_3$ presentaron comportamiento aislante, en el primer sistema se presenta un comportamiento decreciente casi lineal con la temperatura ($T > 240$ K) mientras que en el segundo se muestra independencia de la temperatura en la región $T > 280$ K.

Figura 57. Resistividad a altas temperaturas con derivada insertada para el sistema $\text{Na}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{CoO}_3$

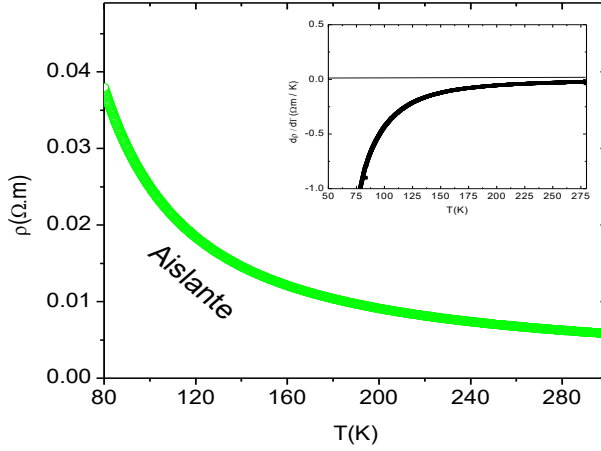


Figura 58. Resistividad a altas temperaturas con derivada insertada para el sistema $\text{Na}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$

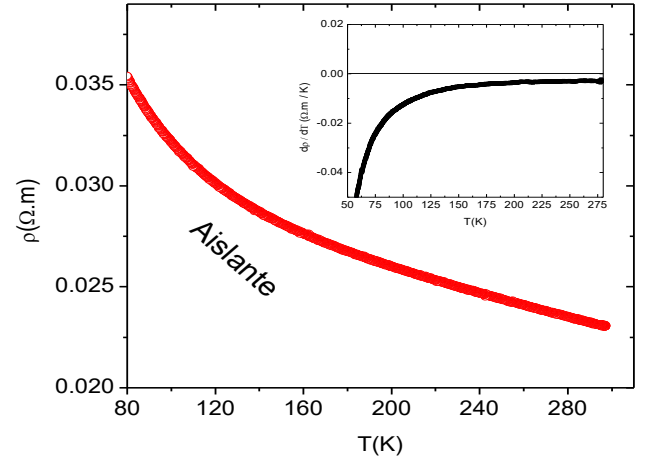


Figura 59. Resistividad a altas temperaturas con derivada insertada para el sistema $\text{Na}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{CoO}_3$

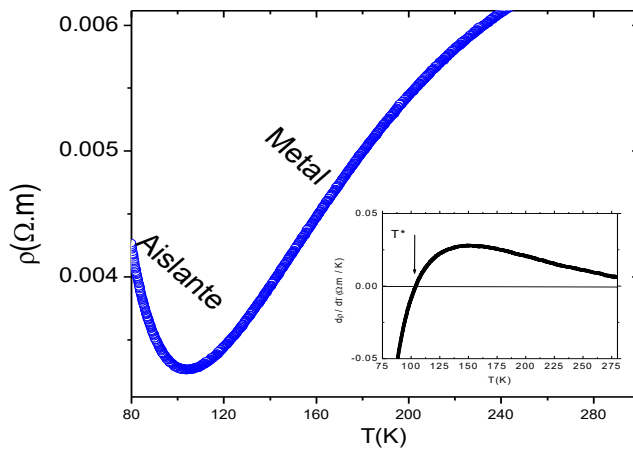
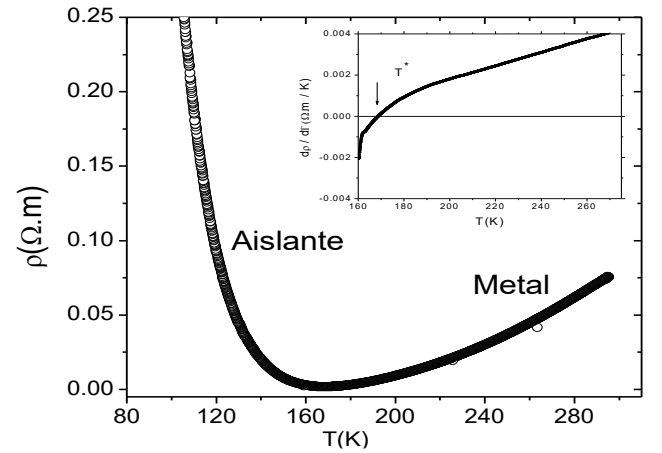


Figura 60. Resistividad a altas temperaturas con derivada insertada para el sistema $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_3$



La temperatura de transición eléctrica en el sistema $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$ es $T^* = 105 \text{ K}$, ésta temperatura se determinó tomando el cambio de signo en la curva de la derivada de la resistividad insertada en la Figura 59. Por encima de esta temperatura el sistema presenta un comportamiento tipo metálico ($d\rho/dT > 0$) con dependencia lineal de la resistividad en la región de 125 a 180 K, por debajo de T^* el comportamiento es aislante ($d\rho/dT < 0$). Alrededor del punto de inflexión, se presentan fuertes fluctuaciones en el ordenamiento de espín, carga y grados orbitales de libertad.

En el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$, la temperaturas de transición eléctrica son $T_1 = 40 \text{ K}$ (Figura 56) y $T^* = 170 \text{ K}$ (Figura 60), respectivamente. En la región metálica, por debajo de 40 K, la resistividad decrece abruptamente a medida que disminuye la temperatura, mientras que en el segundo estado metálico ($T > 170 \text{ K}$), la resistividad crece gradualmente con el aumento de la temperatura y muestra un comportamiento lineal por encima de 270 K. S. P. Bayrakci [42] reportó un comportamiento similar y sugirió la apertura de un pequeño gap en la superficie de Fermi para explicar este tipo de comportamiento eléctrico. Finalmente, cabe resaltar que la temperatura de transición eléctrica está en concordancia con la temperatura de transición magnética.

En sistemas dopados como por ejemplo; $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_3$ [5, 6], se reportó transición metal-aislante a bajas concentraciones de dopaje ($x = 0,2$ y $x = 0,18$) y alta temperatura de transición, esto indica un comportamiento eléctrico similar entre estos materiales y los sistemas $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$, $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$.

CONCLUSIONES

1. Se produjeron muestras policristalinas de $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$) y $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$ por el método de reacción en estado sólido. El análisis de refinamiento Rietveld permitió demostrar que la estructura de los sistemas $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0,25 < x < 0,75$) corresponde a un grupo espacial Ortorrómbico $C222_1$ (#20) con simetría mmm . Los sistemas con concentraciones $x = 0,5$, y $0,75$ presentaron patrones de difracción similares, mientras que el sistema con baja concentración de bario $x = 0,25$, difiere en su espectro debido a la presencia de picos adicionales de fase adicional. Para el compuesto $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$, la estructura corresponde a un sistema monoclinico de grupo espacial $C1\ 2/m1$ (#12), lo cual demuestra el cambio estructural del sistema cuando se presenta ausencia del agente dopante.
2. Para un campo magnético bajo, los sistemas $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ y $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ presentan comportamiento paramagnético de tipo Curie Weiss en el rango $5\text{ K} < T < 300\text{ K}$, los momentos magnéticos efectivos tienen valores similares al momento magnético de iones tetravalentes Co^{4+} en estado de bajo espín (LS) con $S = 1/2$.
3. El compuesto $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$, presentó transición magnética ($T_N \sim 33\text{ K}$) de un comportamiento paramagnético a un comportamiento antiferromagnético. El valor de momento magnético efectivo ($T > 40\text{ K}$) es similar a los sistemas $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ y $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ lo cual indica contribución magnética de iones tetravalentes.
4. En el sistema $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$, también se observó transición magnética ($T_N \sim 40\text{ K}$), el momento magnético efectivo corresponde a iones divalentes Co^{2+} en estado de alto espín (HS). Los sistemas $\text{Na}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$ y $\text{Na}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{CoO}_3$ presentaron comportamiento aislante, en el primer sistema se presentó un comportamiento lineal de la resistividad con la temperatura ($T > 240\text{ K}$) mientras que en el segundo la resistividad mostró independencia con la temperatura ($T > 280\text{ K}$).
6. Finalmente, el comportamiento de la resistividad permitió inferir que los sistemas; $\text{Na}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{CoO}_3$, $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_3$, presentan transición metal aislante, algo interesante en el sistema no dopado, es que mostró doble transición metal aislante alta temperatura, lo cual no ha sido reportado por otros autores.
7. Cabe resaltar que niveles de impureza de las fases secundarias son relevantes debido a que puede alterar la estructura morfológica y las propiedades magnéticas y eléctricas en las muestras estudiadas.

REFERENCIAS

- [1] Janaina Viana Barros. Producción, caracterización estructural, morfológica y luminiscente de cerámicas tipo perovskita. Programa de posgrado en Ciencia de Materiales, Universidad Federal de Pernambuco. 2007
- [2] Thornton, G., Morrison, F. C., Partington, S., Tofield, B. C., & Williams, D. E. (1988). The rare earth cobaltates: localised or collective electron behaviour?. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(15), 2871.
- [3] Foo, M. L., Wang, Y., Watauchi, S., Zandbergen, H. W., He, T., Cava, R. J., & Ong, N. P. (2004). Charge Ordering, Commensurability, and Metallicity in the Phase Diagram of the Layered Na_xCoO_2 . *Physical review letters*, 92(24), 247001.
- [4] Heikes, R. R., Miller, R. C., & Mazelsky, R. (1964). Magnetic and electrical anomalies in LaCoO_3 . *Physica*, 30(8), 1600-1608.
- [5] Mandal, P., Choudhury, P., Biswas, S. K., & Ghosh, B. (2004). Transport and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$. *Physical Review B*, 70(10), 104407.
- [6] Wu, J., & Leighton, C. (2003). Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. *Physical Review B*, 67(17), 174408.
- [7] Taguchi, H., Shimada, M., & Koizumi, M. (1982). Magnetic properties in the system $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$). *Journal of Solid State Chemistry*, 41(3), 329-332.
- [8] Asai, K., Yoneda, A., Yokokura, O., Tranquada, J. M., Shirane, G., & Kohn, K. (1998). Two spin-state transitions in LaCoO_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(1), 290-296.
- [9] Thornton, G., Morrison, F. C., Partington, S., Tofield, B. C., & Williams, D. E. (1988). The rare earth cobaltates: localised or collective electron behaviour?. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(15), 2871.
- [10] Muñoz, A., Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J., Morán, E., & Escamilla, R. (2006). Synthesis and study of the crystallographic and magnetic structure of SeCoO_3 . *Physical Review B*, 73(10), 104442.
- [11] Hazen, R. M. (1988). Perovskites. *Scientific American*, 258(6), 74-81.
- [12] W. F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, Segunda Edición, Mc Graw Hill, (1993).
- [13] J. Roa-Rojas, D. A. Landínez Téllez, A.R. Jurelo, R. Dobrzanski, J. Albino Aguiar, *Physica C* 460, 528 (2007).
- [14] Hernández Marla, Perovskitas y sus propiedades eléctricas, I. D., México.

- [15] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, Physics of Magnetism and Magnetic Materials, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [16] Smith, W. F., Hashemi, J., Avilés, L. C., & Velasco, J. A. B. (2006). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales* (pp. 459-462). McGraw-Hill.
- [17] Mc Elfresh, M. (1994). Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring Quantum Design's magnetic property measurement system. *Quantum Design*, 11578, 132.
- [18] Spalding, N. A. (2010). *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press.
- [19] Charles Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, Tercera Edición, Editorial Reverté, S.A., 1998.
- [20] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, Physics of Magnetism and Magnetic Materials, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [21] Farfán, J. A. C., & Santafé de Bogotá, D. C. (2011). Propiedades Estructurales y Espectroscopia de Impedancia del Estanato tipo Perovskita (Ba, Sr) SnO_3 .
- [22] Nicola A. Spalding. Magnetic Materials. Fundamentals and applications. Second Edition. Cambridge. 2011.
- [23] Soshin Chikazumi. Physics of ferromagnetism. International Series of monographs on physics. Oxford Science Publications. Great Britain. 1997
- [24] Corredor-B., Laura T.: Estudio de las propiedades magnéticas y superconductoras en rutenocupratos del tipo $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, Universidad Nacional de Colombia, Tesis de Grado, 2012
- [25] Carlos Arturo Parra Vargas. Fluctuaciones En Las Propiedades Magnéticas y De Magnetotransporte De Superconductores De Alta Temperatura Crítica. Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. Facultad de Ciencias Departamento de Física Santafé de Bogotá D. C. 2010
- [26] Smith, William, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, F. Mc. Graw Hill, 3ª Ed. 1998.
- [27] B. D. Cullity, Elements of x-ray diffraction, Prentice Hall, 3a Edición, 2001.
- [28] Stout, George H.; Jensen, Lyle H. X-Ray Structure Determination: A Practical Guide, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1989.
- [29] ERMERICH, Martin; OPPER, Detlef: *XRD for the analyst*. Getting acquainted with the principles. Second. Panalytical, 2013.
- [30] Paufler, P. (1995). R. A Young (ed.). The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p. Price£ 45.00. ISBN 0198555776.
- [31] Donald E. Sands. Introducción a la cristalografía. Editorial reverte (1995).

- [32] Mountstevens, E. H., Redfern, S. A., & Attfield, J. P. (2005). Order-disorder octahedral tilting transitions in SrSnO_3 perovskite. *Physical Review B*, 71(22), 220102.
- [33] Larson, A. C., & Von Dreele, R. B. (1994). Gsas. *General Structure Analysis System*. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New México.
- [34] Versa Lab Users Manual. Quantum Design. Estados Unidos (2008).
- [35] Triana, C.A.; Tellez, D.A. L.; Roa-Rojas, J.: Synthesis process and structural characterization of the $\text{Sr}_2\text{EuRuO}_6$ complex perovskite. En: *Journal of Alloys and Compounds* 516 (2012), p. 179-185-185- ISSN 0925-8388
- [36] Catalina Salazar Mejía. Análisis de las Propiedades Estructurales y Magnetoeléctricas de la Manganita $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$. Grupo de Física de Nuevos Materiales Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia. 2008.
- [37] Joy, P. A., & Date, S. K. (2000). Comparison of the zero-field-cooled magnetization behavior of some ferromagnetic and ferrimagnetic systems. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 218(2), 229-237.
- [38] Luo, W., & Wang, F. (2006). Powder X-ray diffraction and Rietveld analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x \leq 0.5$). *Powder diffraction*, 21(04), 304-306.
- [39] Altin, E., Oz, E., Demirel, S., & Bayri, A. (2015). Magnetic and thermoelectric properties of B-substituted NaCoO_2 . *Applied Physics A*, 119(3), 1187-1196.
- [40] Augsburger, M. S., Viola, M. C., Pedregosa, J. C., Muñoz, A., Alonso, J. A., & Carbonio, R. E. (2005). Preparation, crystal and magnetic structures of two new double perovskites: $\text{Ca}_2\text{CoTeO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$. *Journal of Materials Chemistry*, 15(9), 993-1001.
- [41] Motohashi T, Ueda R, Naujalis E, Tojo T, Terasaki I, Atake T, Karppinen M and Yamahuchi H, (2003). Unconventional magnetic transition and transport behavior in $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, *Physical Review B* (67), 064406-2
- [42] Bayrakci, S. P., Bernhard, C., Chen, D. P., Keimer, B., Kremer, R. K., Lemmens, P., & Stremper, J. (2004). Bulk antiferromagnetism in $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ single crystals. *Physical Review B*, 69(10), 100410.